

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Intensidades de infrarrojo de la banda de tensión C=O en
haloacetatos de etilo**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Antonio Hernanz Gismero

DIRECTORES:

Jesús Morcillo Rubio
María Victoria García Pérez

Madrid, 2015

**INTENSIDADES EN INFRARROJO DE
LA BANDA DE TENSION $C=O$ EN
HALOACETATOS DE ETILO**

MEMORIA

**presentada para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

por

ANTONIO HERNANZ GISMERO

CATEDRA DE ESTRUCTURA ATOMICO-MOLECULAR Y ESPECTROSCOPIA

Madrid, Diciembre, 1976



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326701684

T1
544
HER

b16428407
i 38062380

A mis padres y
esposa

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro30155.....

El presente trabajo ha sido realizado en la Cátedra de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Universidad Complutense, bajo la dirección del Prof.Dr. D. Jesús Morcillo Rubio y de la Dra. Da. María Victoria García Pérez, a quienes me complazco en expresar mi más sincero agradecimiento, así como al Dr. D. Ernesto Gallego García por la ayuda que me ha prestado.

También quiero dar las gracias a la Srta. Aida Villa Benayas y al Sr. Apolo Gómez Morillas, por su colaboración en el trabajo experimental y mecanografía de la presente Memoria, respectivamente. Asimismo hago extensiva mi gratitud a la Sección de Espectroscopía Molecular del Instituto de Química Física "Rocasolano" por haberme permitido utilizar su espectrofotómetro de infrarrojo, así como a los Centros de Cálculo de la J.E.N. y Universidad Complutense por las facilidades encontradas en la realización de los cálculos numéricos programados.

Por último, agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una Beca del Plan de Formación de Personal Investigador durante los años 1973 y 1974.

	pág.
INTRODUCCION	1
I. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	5
A) Medida de intensidades en disolución..	6
B) Técnica empleada	15
II. PROGRAMA FORTRAN PARA MEDIR INTENSIDADES.	17
A) Fundamentos del método de cálculo	18
B) Descripción de las rutinas utilizadas.	38
III. VARIACION DE LA INTENSIDAD RELATIVA CON LA TEMPERATURA	50
A) Isomería rotacional	51
B) Cálculo de la variación de entalpía ..	56
C) Cálculo de la variación de energía libre	60
IV. RESULTADOS OBTENIDOS	62
A) Intensidades absolutas	63
B) Intensidades relativas a distintas temperaturas	102
V. INTERPRETACION DE RESULTADOS	112
A) Programa de cálculo de intensidades ..	113
B) Intensidades absolutas	119
C) Intensidades relativas a distintas temperaturas	133
RESUMEN Y CONCLUSIONES	143
APENDICE. Listados del programa	148
BIBLIOGRAFIA	156

INTRODUCCION

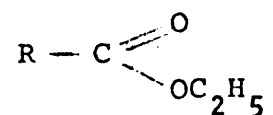
La correlación de las intensidades absolutas de las bandas de vibración-rotación, en el espectro infrarrojo, con las propiedades polares de los correspondientes enlaces, individuales, es de gran interés para el mejor conocimiento de la estructura molecular. Sin embargo, debido a las dificultades experimentales y teóricas para la correcta medida e interpretación de las intensidades, la mayoría de los trabajos en el campo de la espectroscopía infrarroja, han centrado su atención en la medida de las frecuencias de las bandas de vibración, que dependen de las fuerzas interatómicas y de la configuración molecular. Su estudio detallado permite obtener un considerable conocimiento de las propiedades geométricas y mecánicas de las moléculas. En cambio, la intensidad de las bandas de absorción en infrarrojo es función de la variación del momento eléctrico dipolar $\vec{\mu}$ de la molécula respecto a la coordenada normal correspondiente Q_k , $(\partial\vec{\mu}/\partial Q_k)$ y por tanto, de la modificación de la configuración electrónica de la molécula al ejecutar ésta una vibración. Las medidas de intensidades, por consiguiente, permiten deducir ciertas conclusiones sobre las propiedades eléctricas de las moléculas, cosa que no puede hacerse a partir de las frecuencias de las bandas de vibración.

En particular, pueden obtenerse las características polares de los correspondientes enlaces, de gran importancia para lograr un mejor conocimiento de la naturaleza del enlace químico.

A partir de 1946, en que Wilson y Wells (1) hacen el primer tratamiento teórico sobre el método de medida de

intensidades absolutas, este campo de la espectroscopía infrarroja ha ido adquiriendo mayor importancia. En los últimos años se ha llevado a cabo una notable labor.

En la Cátedra de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, se ha desarrollado una línea de investigación que estudia la influencia de los efectos electrónicos de los radicales alquílicos sobre la forma e intensidad de la banda de tensión C=O, habiéndose estudiado diversas series de compuestos carbonílicos (alquil fenil cetonas, cetonas alifáticas, aldehídos alifáticos, ésteres alifáticos, p-alquil benzaldehídos y p-alquil benzofenonas). Siguiendo esta línea de trabajo, en la presente Memoria hemos investigado diversos ésteres halogenados del tipo:



siendo $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}-$, CHCl_2- , CCl_3- , $\text{CH}_2\text{F}-$, CHF_2- , CF_3- y CClF_2- . Las medidas se han realizado en disolución en tetracloruro de carbono y en ciclohexano. Se han estudiado los efectos de los sustituyentes halogenados sobre la intensidad de la banda carbonílica.

Por otro lado, al registrar los espectros infrarrojos de halo y dihaloacetatos de etilo en estado puro y en disolución, en tetracloruro de carbono, ciclohexano, cloroformo y dioxano, se observó el desdoblamiento de la banda carbonílica. El estudio de la variación de la intensidad relativa de sus dos componentes frente a la temperatura ha

permitido determinar la variación de la entalpía, ΔH , y energía libre, ΔG , en el equilibrio entre los posibles isómeros rotacionales a los que se atribuye dicho desdoblamiento, así como asignar cada una de las bandas del doblete a las posibles conformaciones.

La presente Memoria está dividida en cinco partes: Metodología Experimental, Programa FORTRAN para Medida de Intensidades, Variación de la Intensidad Relativa con la Temperatura, Resultados Obtenidos e Interpretación de los Resultados. En la primera parte después de dar unas breves ideas sobre el fundamento del método, se describe, someramente, la teoría experimental utilizada. En la segunda parte se describe el programa de cálculo en lenguaje FORTRAN IV que hemos desarrollado para la medida de intensidades. En la tercera parte se estudia la variación de la intensidad relativa de las bandas del doblete carbonílico con la temperatura para halo y dihaloacetatos de etilo, en relación con la isomería rotacional en estos haloésteres. Por último se exponen los resultados obtenidos en los dos capítulos anteriores y se discuten en el último capítulo.

I.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A. MEDIDA DE INTENSIDADES ABSOLUTAS EN DISOLUCION

Como ya se ha indicado anteriormente, el método de medida de intensidades es laborioso y presenta algunos problemas debidos principalmente a la falta de poder de resolución de los aparatos utilizados y en ciertos casos, a la superposición de las bandas del espectro. El grado de confianza de los valores obtenidos para las intensidades de las bandas del espectro infrarrojo ha aumentado bastante en los últimos años, al poder disponer de espectrofotómetros comerciales de mayor poder de resolución y suficiente precisión en la medida de la transmitancia. Sin embargo, aún existen ciertas dificultades para obtener con garantía valores precisos de las intensidades, y el problema de reducir al máximo los errores experimentales, en particular los errores sistemáticos, requiere una especial consideración. Esto se pone claramente de manifiesto al comparar los valores de la intensidad de una misma banda, obtenidos por diferentes autores, en los que se observan diferencias que son generalmente bastante mayores que los límites de los errores accidentales. Por ello, en nuestro laboratorio se ha dedicado, desde hace tiempo, una gran atención a las principales causas de error en este tipo de medidas, revisando las bases teóricas del método experimental más utilizado, que se expone brevemente a continuación.

La intensidad integrada, A , de una banda de absorción en el espectro infrarrojo, se define corrientemente por la expresión:

$$A = \int \alpha(\nu) d\nu = \frac{1}{cl} \int \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu \quad \{I-1\}$$

donde $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción a la frecuencia ν ; $I(\nu)$ es la intensidad de la radiación monocromática (de frecuencia ν) transmitida por una célula de longitud l , que contiene la sustancia problema a la concentración c , siendo $I_0(\nu)$ la intensidad de la radiación incidente de la misma frecuencia. La integración se extiende a todo el intervalo de frecuencias cubierto por la banda, esto es, para el que I_0/I es mayor que la unidad. Cuando la longitud de la célula l , se expresa en cm, la concentración de la disolución c en moles/litro y ν , número de ondas en cm^{-1} , la intensidad integrada viene dada en las unidades: $\text{mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-2}$.

En la práctica, debido al poder de resolución finito de los espectrógrafos, es imposible medir $I_0(\nu)$ e $I(\nu)$ para una radiación estrictamente monocromática. Las intensidades registradas por el espectrógrafo, $T_0(\nu')$ y $T(\nu')$ son:

$$T_0(\nu') = \int I_0(\nu) g(\nu, \nu') d\nu ; \quad T(\nu') = \int I(\nu) g(\nu, \nu') d\nu \quad \{I-2\}$$

valores integrados de $I_0(\nu)$ e $I(\nu)$, respectivamente, para el pequeño intervalo de frecuencias $\nu' \pm \Delta\nu$ admitido por la anchura de rendija, cuando la lectura del espectrógrafo es ν' , la función $g(\nu, \nu')$ es una característica del espectrógrafo llamada comunmente función de rendija, se define como la fracción de radiación de frecuencia ν que registra el instrumento cuando su lectura es ν' . La integración se

extiende a todos los valores de ν para los que no se anula la función de rendija, que son, con muy buena aproximación, los comprendidos entre $\nu' - \Delta\nu$ y $\nu' + \Delta\nu$, como se dijo anteriormente, siendo $\Delta\nu$ la anchura espectral de rendija.

Por lo tanto, a partir de los espectros registrados, sólo se puede determinar directamente la llamada intensidad integrada aparente, B , definida por la expresión:

$$B = \frac{1}{c\lambda} \int \ln \frac{T_0(\nu')}{T(\nu')} d\nu' \quad \{I-3\}$$

Wilson y Wells (1) demostraron que, si la intensidad incidente $I_0(\nu)$ no varía rápidamente en el intervalo de rendija y si, o bien el coeficiente de absorción, $\alpha(\nu)$, es constante en dicho intervalo, o el poder de resolución es constante en toda la banda, se cumple que:

$$\lim_{c \cdot \lambda \rightarrow 0} B = A \quad \{I-4\}$$

Sin embargo, las hipótesis fundamentales de Wilson y Wells no se cumplen satisfactoriamente en muchos casos. Por una parte, el coeficiente de absorción no puede considerarse constante en el intervalo de rendija normalmente utilizado, ni aún empleando presiones ensanchadoras elevadas. Por otra parte, la hipótesis alternativa de que el poder de resolución sea constante en toda la banda está lejos de la realidad, especialmente en bandas anchas (2). Interesó, por tanto, examinar esta cuestión en términos más generales y especificar las condiciones realmente necesarias para que se cumpla la ecuación {I-4}, base del método más utilizado en la medida de intensidades, llamado de Wilson y Wells o

de extrapolación, habiendo encontrado que la condición suficiente para ello es que el área de absorción de la banda, clC , sea independiente del poder de resolución, es decir, que se cumpla:

$$clC \equiv \int \frac{T_O(v') - T(v')}{T_O(v')} dv' = \int \frac{I_O(v) - I(v)}{I_O(v)} dv \quad \{I-5\}$$

Esta invarianza del área de absorción con el poder de resolución es conocida desde hace tiempo por los espectroscopistas y ha sido discutida por diversos autores (3-5), pero suponiendo siempre, lo mismo que Wilson y Wells, una función de rendija simétrica y poder de resolución constante en toda la banda. La ecuación {I-5}, se ha demostrado admitiendo unas hipótesis mucho menos exigentes (6), que se satisfacen normalmente en las condiciones experimentales utilizadas en la medida de intensidades.

Una vez demostrada la ecuación {I-5}, es fácil deducir que se cumple la condición de extrapolación {I-4}. En efecto:

$$\begin{aligned} \lim_{cl \rightarrow 0} B &= \lim_{cl \rightarrow 0} \frac{1}{cl} \int \ln \frac{T_O(v')}{T(v')} dv' = \lim_{cl \rightarrow 0} \frac{1}{cl} \int \left(1 - \frac{T(v')}{T_O(v')}\right) dv' = \\ &= \lim_{cl \rightarrow 0} \frac{1}{cl} \int (1 - e^{-\alpha(v)cl}) dv = \int \alpha(v) dv = A \end{aligned} \quad \{I-6\}$$

en donde hemos utilizado la equivalencia de infinitésimos

$$\ln(T_O/T) \simeq 1 - (T/T_O)$$

En {I-6} teniendo en cuenta la definición de C {I-5}, está implícita también la igualdad:

$$\lim_{c_1 \rightarrow 0} C = A$$

que fué utilizada por Bourgin (7) y otros autores (8), para la determinación de intensidades absolutas mediante medidas de áreas de absorción. De la ecuación {I-6}, teniendo en cuenta la conocida desigualdad:

$$-\ln x \geq 1 - x$$

se deduce fácilmente que B es siempre mayor que C. Por otra parte, la intensidad aparente, B, es una función monótona decreciente de c_1 (6), es decir, la función $B(c_1)$ tiene siempre una pendiente negativa. Por lo tanto, para valores finitos de c_1 , la intensidad aparente es siempre menor que la intensidad verdadera, esto es: $A \geq B \geq C$. Por consiguiente, B tenderá más rápidamente que C hacia el límite A, es decir, para obtener la intensidad absoluta, A, es mucho más conveniente medir intensidades aparentes que áreas de absorción (9).

Es difícil discutir de una manera general el comportamiento de estas intensidades aparentes, cuando se aproximan a sus respectivos límites al tender c_1 hacia cero, lo que sería muy importante para conocer la precisión teórica del método de medida de intensidades. Con este fin se ha calculado (6) la pendiente en el límite de la función $B(c_1)$ obteniendo que depende directamente de la dispersión estadística del coeficiente de absorción, es decir, de la constancia o suavidad de las variaciones de $\alpha(\nu)$. Solamente si esta función fuese verdaderamente constante en el intervalo de rendija, la dispersión sería cero y se anularía la

pendiente de la intensidad aparente, con lo que se cumpliría la igualdad: $A = B$ que puede deducirse fácilmente para este caso particular. Esta condición no puede cumplirse nunca rigurosamente, pero cuando más nos acerquemos a ella mejor se realizará la extrapolación. Precisamente esto se consigue en fase gaseosa cuando se elimina la estructura fina de rotación de las bandas de vibración, mediante una presión elevada de un gas extraño transparente (nitrógeno o argón), que produce un ensanchamiento de las líneas de rotación. Al ir aumentando la presión, se reduce gradualmente el valor absoluto de la pendiente en el origen de la intensidad aparente, con lo que se hace más fácil y segura la extrapolación.

Desde el punto de vista experimental la medida de intensidades de compuestos en disolución es algo más sencilla que en fase gaseosa, ya que, por estar impedida la rotación de las moléculas en fase líquida, aparece sólo una banda simple de vibración sin estructura fina de rotación. Esta banda es, sin embargo, relativamente ancha, debido principalmente al ensanchamiento originado por los frecuentes choques de las moléculas entre sí y en particular con las del disolvente. Por esta causa, el coeficiente de absorción no tiene variaciones bruscas, con lo que la intensidad aparente es una función lineal de $c \cdot l$, con ligera pendiente negativa, que puede calcularse teóricamente, como demostró Ramsay (10), admitiendo para las bandas la llamada forma de Lorentz y una función de rendija triangular para el espectrógrafo. Se ha intentado comprobar experimentalmente (11-13) los resultados de Ramsay, encontrando aprecia-

bles diferencias con las tablas dadas por Ramsay para calcular las magnitudes verdaderas de las bandas de absorción (coeficiente de extinción molar ϵ_m , anchura media, $\Delta\nu_{1/2}$ e intensidad integrada, A), a partir de las medidas de las respectivas magnitudes aparentes. A la vista de estos resultados se realizó un estudio más general del problema de la forma de las bandas (14), poniendo de manifiesto que la discrepancia entre los valores experimentales y los tabulados por Ramsay se deben principalmente a que no todas las bandas infrarrojas tienen una forma única, sino que, en general presentan perfiles diferentes, que pueden ajustarse por combinaciones adecuadas de funciones de Cauchy (forma Lorentz) y de Gauss (15).

En cuanto a la intensidad integrada, que es la magnitud que más nos interesa en el presente trabajo, se han realizado numerosas medidas para distintos tipos de bandas y utilizando diferentes valores de la rendija espectral (16). Los resultados obtenidos demuestran que, en efecto, la intensidad aparente, B, es una función lineal de la absorbancia en el máximo (que es una medida del producto cl), pero los valores de las pendientes de estas rectas varían de unas bandas a otras y son, en general, apreciablemente mayores que los tabulados por Ramsay. No obstante, para cada banda, se puede realizar una extrapolación lineal, mediante ajuste por el método de mínimos cuadrados, de los valores de la intensidad aparente, correspondientes a diversos valores de cl , con lo que se obtiene la intensidad verdadera de forma objetiva y con bastante mayor garantía que en el caso de gases.

Aparte del problema de la extrapolación, las bandas infrarrojas de compuestos en disolución presentan una absorción en las alas mayor que en los gases y que tiende a cero muy lentamente. Por ello, para obtener la intensidad integrada total sería necesario realizar medidas de dicha absorción hasta valores de la frecuencia muy alejados del máximo. Esto, en la práctica, es imposible, pues los espectrofotómetros son incapaces de medir, con cierta precisión, estas absorbancias tan pequeñas y, por otra parte, las alas de las bandas no suelen estar casi nunca exentas de solapamiento con otras bandas cercanas. Sólo es posible, por lo tanto, medir la absorción en un reducido intervalo a cada lado del máximo y es necesario realizar una corrección de alas, que tenga en cuenta las áreas residuales fuera de dicho intervalo, para obtener la intensidad total. Esta elección es muy difícil de conocer con exactitud, si bien puede calcularse aproximadamente, suponiendo una determinada forma para la banda (10).

La corrección de alas, expresada como porcentaje de la intensidad integrada, es una función de la relación entre el intervalo de integración y la anchura media de la banda. Para un intervalo de integración de 6 anchuras medias, dicha corrección es del orden del 5 % y varía muy poco de unas bandas a otras. Por esto, la corrección de alas sólo es importante cuando se desea conocer el valor absoluto de la intensidad integrada total. Cuando, por el contrario se estudia la intensidad de una misma banda característica en una serie de compuestos análogos, como se hace corrientemente, puede prescindirse de la corrección de alas, con tal

de tomar siempre como intervalo de integración un múltiplo constante de la anchura media de cada banda. De esta forma, la corrección de alas es prácticamente igual para todas las bandas en los diferentes compuestos, por lo que puede prescindirse de ella para cualquier discusión de las intensidades en función de la influencia relativa de determinados factores estructurales. En todas las medidas de intensidades realizadas en nuestro laboratorio, como se propuso en (13), se ha adoptado el criterio de tomar como intervalo de integración el de tres anchuras medias a cada lado del máximo de la banda. Ello equivale a normalizar la definición de la intensidad de compuestos en disolución, fijando dichos límites como los de integración de las ecuaciones {I-1} y {I-3}. Esto tiene la gran ventaja de poder comparar los datos obtenidos en distintos laboratorios, lo que ahora es difícil de hacer, entre otras causas, por tomar los límites de integración de forma más o menos arbitraria.

Como se verá en el capítulo II de esta Memoria es posible determinar el valor absoluto de la intensidad integrada total, evitando los posibles errores en la corrección de alas, sin más que integrar entre $+\infty$ y $-\infty$ una función de distribución centrada sobre la banda y que reproduce su perfil.

B. TECNICA EMPLEADA

Como hemos dicho anteriormente, para la determinación de la intensidad absoluta de una banda de absorción en infrarrojo es necesario medir las intensidades aparentes de dicha banda para una serie de valores del producto cl y extrapolar los resultados obtenidos para $\log\left(\frac{T_o}{T}\right)_m \rightarrow 0$ ($\log\left(\frac{T_o}{T}\right)_m$, es la absorbancia en el máximo de la banda, que como se sabe es una medida del producto cl).

Para cada compuesto hemos registrado de seis a nueve espectros de la banda carbonílica, correspondientes a diferentes valores del producto cl . Para ello hemos construido tres parejas de células (célula de referencia y de muestra), dos con ventanas de ClK y una con ventanas de BrK , de espesores $408 \pm 2 \mu m$, $502 \pm 2 \mu m$ y $616 \pm 2 \mu m$, respectivamente. Estos espesores (1) se han combinado con concentraciones (c) del orden de $0,01 M$, para obtener unos valores de $\log(T_o/T)_m$ regularmente distribuidos en el intervalo $0,2-0,8$ de absorbancia en el máximo (límites de precisión en la medida de absorbancias del espectrofotómetro).

El registro de los espectros se ha realizado mediante un espectrofotómetro Perkin-Elmer 125, con las siguientes variables de operación:

Slit Program Manual: 200μ (rendija mecánica)
	$1,2 \text{ cm}^{-1}$ (rendija espectral)
Gain 3
Pen Traverse Time	... 10 seg
Response 1
Scanning Speed Slow (4)

Scale factor 1/10

Suppression off

Hemos utilizado los ésteres: $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOEt}$, $\text{CHCl}_2-\text{COOEt}$, $\text{CCl}_3-\text{COOEt}$, $\text{CH}_2\text{F}-\text{COOEt}$ y CF_3-COOEt de la firma FLUKA A.G. Chemische Fabrik Buchs (Suiza). Los demás ésteres: $\text{CHF}_2-\text{COOEt}$ y $\text{CClF}_2-\text{COOEt}$ proceden de la firma PCR, Inc. (USA). La pureza de todos ellos se ha comprobado por cromatografía de gases (cromatógrafos Perkin-Elmer F-6 y F-7) siendo para el $\text{CH}_2\text{F}-\text{COOEt}$ y $\text{CClF}_2-\text{COOEt}$ del 98,1 y 98,0 %, respectivamente; en los demás casos resultó ser superior al 99,0 %. Se detectó como impureza etanol y el correspondiente ácido haloacético, producidos por una hidrólisis parcial del éster.

Como disolventes hemos utilizado tetracloruro de carbono y ciclohexano MERCK [®]Uvasol.

Para la medida de la intensidad integrada aparente, así como los demás parámetros de cada banda (anchura media aparente, $\Delta\nu_{1/2}^a$ y coeficiente de extinción molar aparente en el máximo, ϵ_m^a) se han utilizado dos métodos, uno de tipo gráfico, en el que la absorbancia, $\log(T_0/T)$, se representa frente al número de ondas, ν , en cm^{-1} , usando una escala ampliada (50 cm por unidad de absorbancia y 1 cm por cada 2 cm^{-1}). A partir de estas representaciones se obtienen por lectura directa $\Delta\nu_{1/2}^a$ y ϵ_m^a , y por integración con un planímetro la intensidad integrada aparente. El otro método se basa en el ajuste de funciones de distribución al perfil de la banda y a partir de los parámetros de la función ajustada obtener los correspondientes parámetros aparentes de la banda. Este último método se describe a continuación, en el siguiente Capítulo.

II. PROGRAMA FORTRAN PARA MEDIR INTENSIDADES

A. FUNDAMENTOS DEL METODO DE CALCULO

Diversos problemas experimentales (ruido del espectrógrafo, solapamiento de bandas, etc.) dificultan corrientemente la medida precisa de los parámetros de las bandas de absorción: intensidades, frecuencias, anchuras medias y coeficientes de extinción. Por ello, en estos últimos años se han desarrollado gran cantidad de programas de cálculo para ordenador, aplicando técnicas de análisis numérico para la evaluación y refinamiento de los parámetros de las bandas. Son bien conocidas las llamadas técnicas de "smoothing", convolución, derivación, "averaging" o promediado de espectros y ajuste de funciones empíricas.

Al registrar los espectros infrarrojos de los haloésteres observamos el desdoblamiento de la banda de tensión $C=O$ en halo y dihaloacetatos. El intento de estudiar por separado cada una de las componentes de la banda, dificultado por su solapamiento, así como el deseo de comprobar los valores de la intensidad obtenidos mediante estas nuevas técnicas de cálculo y el ya mencionado método gráfico, utilizado corrientemente en nuestro laboratorio, nos ha llevado a desarrollar un programa de cálculo en lenguaje FORTRAN IV, para ajuste de funciones de distribución al perfil experimental del espectro.

El problema matemático básico no es específico de la espectroscopía óptica, sino que también se presenta en resonancia paramagnética electrónica (17-19), resonancia magnética nuclear (20), espectrometría de masas (21), curvas de dispersión rotatoria óptica (22) y perfiles de registros cromatográficos (23). Todos los programas desarrollados

para este problema (24-32) están basados en el mismo proceso matemático: Sobre la hipótesis de un perfil teórico para las bandas (funciones de distribución empíricas) se realiza un análisis por mínimos cuadrados, utilizando un algoritmo de programación no-lineal sin restricciones, hasta conseguir un ajuste aceptable. Los distintos programas difieren entre sí en la función empírica usada para reproducir el perfil de la banda, o bien en el algoritmo de programación no-lineal. Existe gran cantidad de literatura sobre este tema (33-36), pero no existe un criterio para seleccionar el método más eficiente en nuestro caso particular. En la literatura sobre análisis numérico han aparecido algunas comparaciones de la eficiencia de los diferentes métodos (37, 38), pero la elección depende en último extremo de las bandas investigadas. Por ello, hemos estudiado los distintos métodos y las aplicaciones que de ellos se han hecho para tratar de encontrar el método de cálculo más apropiado en nuestro caso.

Funciones empíricas

Las expresiones matemáticas usadas para desarrollar el perfil experimental de las bandas de absorción IR suelen ser funciones de distribución de Cauchy (39-43) o de Gauss (44, 45). Las distintas formulaciones para estas funciones difieren en la forma de los parámetros usados. Con fines computacionales suelen usarse para estas distribuciones las siguientes expresiones analíticas:

funciones de Cauchy* (también llamadas de Lorentz)

$$\log \left(\frac{T_o}{T} \right)_v = \frac{a}{b^2 + (v - v_o)^2} \quad , \quad \text{\{II-1\}}$$

funciones de Gauss

$$\log \left(\frac{T_o}{T} \right)_v = \frac{a}{b^2} \exp \left\{ - \left[(v - v_o)^2 \ln 2 \right] / b^2 \right\} \quad , \quad \text{\{II-2\}}$$

Los parámetros de estas expresiones están relacionados con los parámetros de las bandas de absorción por las igualdades:

$$\frac{a}{b^2} = \log \left(\frac{T_o}{T} \right)_{v_o} \quad \text{y} \quad 2b = \Delta v_{1/2} \quad \text{\{II-3\}}$$

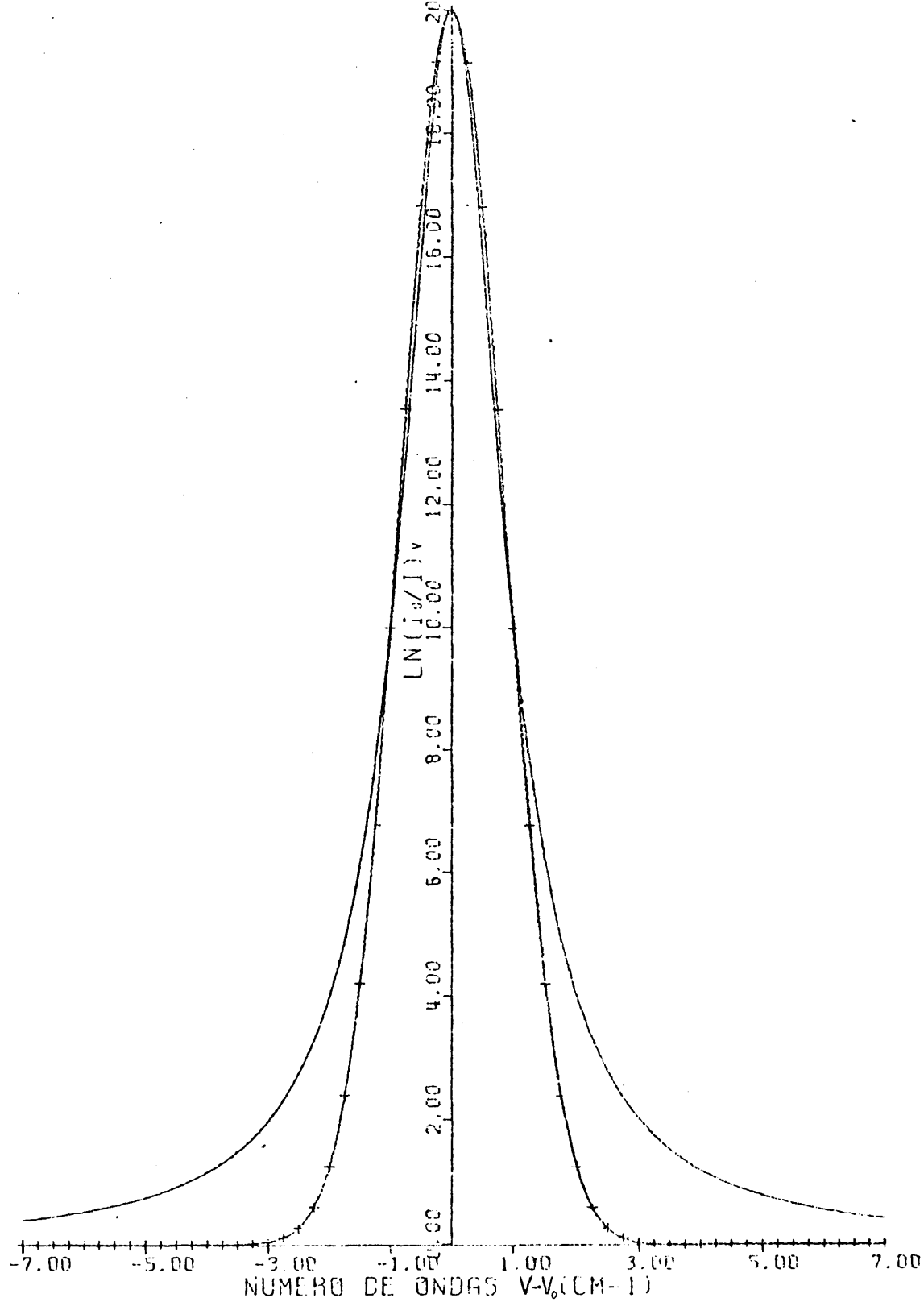
Los tres parámetros de la banda v_o , $\log(T_o/T)_{v_o}$ y $\Delta v_{1/2}$ definen pues, la situación de la banda y su hábito en todos los puntos, su significado es el siguiente:

- v_o : número de ondas del máximo de absorción
o centro de la banda
- $\log (T_o/T)_{v_o}$: absorbancia en el máximo de absorción de la banda
- $\Delta v_{1/2}$: anchura media de la banda, es decir, su anchura a la mitad de la ordenada del máximo (b sería su semianchura)

La variable principal, v , es el valor del número de ondas en cualquier punto de la curva.

Como ejemplo del hábito de estas funciones puede

* El término "función de Cauchy" es preferible al de "función de Lorentz" con relación al aspecto puramente estadístico del perfil de la banda, ya que "Lorentz" implica que la banda se origine en un oscilador armónico amortiguado lo que conlleva distintas implicaciones químico-físicas.



MDC123 ANG B910005 08

Fig. 1

verse en la Figura 1. la representación gráfica de una función de Gauss y una función de Cauchy con los mismos parámetros, ν_0 , $\log(T_0/T)_{\nu_0}$ y $\Delta\nu_{1/2}$:

$$\text{función de Gauss: } \ln(T_0/T)_{\nu} = 20 \cdot \exp(-(\ln 2) \cdot (\nu - \nu_0)^2)$$

$$\text{función de Cauchy: } \ln(T_0/T)_{\nu} = \frac{20}{1 + (\nu - \nu_0)^2}$$

hemos utilizado en ordenadas logaritmos naturales en vez de decimales por razones de comodidad de la representación. Las funciones se han supuesto centradas sobre el máximo de absorción de la banda, por ello en la escala de abscisas se ha representado $\nu - \nu_0$. La gráfica se ha realizado utilizando el trazador de curvas CALCOMP 563 del Centro de Cálculo Electrónico de la Universidad Complutense. El interés de esta representación radica en el hecho de que a pesar de tener ambas funciones los mismos parámetros ν_0 , $\log(T_0/T)_{\nu_0}$ y $\Delta\nu_{1/2}$, poseen perfiles muy distintos en especial en las alas. Las funciones de Cauchy son más "agudas" que las de Gauss en las zonas de alta absorbancia, mientras que en las alas decaen mucho más lentamente. Consideraciones teóricas (39) conducen a esperar que las bandas de los líquidos sean esencialmente de Cauchy; así lo supuso Ramsay (10), como ya hemos visto en el capítulo anterior, en su intento de determinar la corrección de alas. Pero en la práctica (11-14) pocas bandas se ajustan perfectamente a este tipo de curva, y se han sugerido distintas perturbaciones gaussianas del perfil de Cauchy, como son la convolución de Voigt (39, 46) y las funciones producto y suma Cauchy-Gauss (15, 26, 42, 47). Las funciones de Cauchy se

adaptan muy bien a las "alas" de la banda mientras que las funciones de Gauss decaen en esta zona demasiado deprisa. Sin embargo, estas funciones se adaptan mejor que las de Cauchy a las zonas de alta absorbancia. Por ello es acertado el uso de composiciones Cauchy-Gauss para describir con mayor exactitud el perfil de la banda.

Pueden encontrarse muchas más expresiones empíricas para las bandas IR (15, 48-57), pero son las composiciones Cauchy-Gauss las que han dado mejores resultados para diferentes tipos de bandas (15,39,42,43,56,58,59).

Dentro de las composiciones Cauchy-Gauss suma y producto, la elección es más difícil; la función producto posee un parámetro menos que la función suma, lo cual es muy importante desde el punto de vista del método de optimización porque reduce en una dimensión el espacio a explorar por el algoritmo de programación no-lineal, con el consiguiente ahorro de tiempo de ordenador en el programa de ajuste. Este aspecto de la economía del tiempo de ordenador o rapidez de cálculo, es especialmente importante cuando se intenta desdoblar un sistema de bandas que solapan, como es nuestro caso, puesto que por cada banda componente del sistema se introduce un parámetro más usando las funciones suma, lo que a la larga puede llegar a hacer el método ineficiente. Por ello, en nuestro programa hemos optado por utilizar la función producto Cauchy-Gauss. Esta función para una banda expresada en absorbancia, $\log(T_0/T)$, número de ondas, ν en cm^{-1} , tiene por expresión analítica:

$$\log\left(\frac{T_0}{T}\right)_v = \frac{x_1}{1+x_3^2(v-x_2)^2} \exp\left[-x_4^2(v-x_2)^2\right] , \quad \{\text{II-3}\}$$

o bien en transmitancia en tanto por uno, T, número de ondas, v , en cm^{-1}

$$T(v) = \exp\left\{-\frac{x_1 \ln 10}{1+x_3^2(v-x_2)^2} \exp\left[-x_4^2(v-x_2)^2\right]\right\} , \quad \{\text{II-4}\}$$

los parámetros que se optimizan x_1 , x_2 , x_3 y x_4 tienen el siguiente significado:

$$\{\text{II-4a}\} \quad x_1 = \log\left(\frac{T_0}{T}\right)_{v_0} \quad \text{absorbancia en el máximo de absorción de la banda.}$$

$$\{\text{II-4b}\} \quad x_2 = v_0 \quad \text{número de ondas en } \text{cm}^{-1} \text{ del máximo de absorción de la banda.}$$

$$\{\text{II-4c}\} \quad x_3 = 2/(\Delta v_{1/2})_C \quad \text{parámetro que expresa la contribución de la forma de Cauchy a la composición, está relacionado con la anchura media de la componente de Cauchy, } (\Delta v_{1/2})_C$$

$$\{\text{II-4d}\} \quad x_4 = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{(\Delta v_{1/2})_G} \quad \text{parámetro que expresa la contribución de la forma de Gauss a la composición, está relacionado con la anchura media de la componente de Gauss, } (\Delta v_{1/2})_G$$

El porcentaje Cauchy-Gauss de la composición se expresa por la relación

$$P_C(\%) = \frac{x_3}{x_3 + x_4} \times 100 , \quad \{\text{II-5}\}$$

Por cada banda de absorción el programa requiere un conjunto de parámetros $x_1 \rightarrow x_4$, para el ajuste. Por esto, para halo y dihaloacetatos de etilo empleamos dos bandas componentes para resolver la banda carbonílica, usando la siguiente función con ocho parámetros:

$$\log \left(\frac{T_0}{T} \right)_v = \frac{x_1}{1+x_3^2(v-x_2)^2} \exp \left[-x_4^2(v-x_2)^2 \right] + \quad \text{\{II-6\}}$$

$$+ \frac{x_5}{1+x_7^2(v-x_6)^2} \exp \left[-x_8^2(v-x_6)^2 \right] ,$$

siendo:

$$x_1 = \log \left(\frac{T_0}{T} \right)_{v_I} , \quad x_5 = \log \left(\frac{T_0}{T} \right)_{v_{II}} \quad \text{\{II-7\}}$$

$$x_2 = v_I , \quad x_6 = v_{II} \quad \text{\{II-8\}}$$

$$x_3 = \frac{2}{(\Delta v_{1/2}^I)_C} , \quad x_7 = \frac{2}{(\Delta v_{1/2}^{II})_C} \quad \text{\{II-9\}}$$

$$x_4 = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{(\Delta v_{1/2}^I)_G} , \quad x_8 = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{(\Delta v_{1/2}^{II})_G} \quad \text{\{II-10\}}$$

donde los índices I y II identifican las dos bandas componentes. El porcentaje de caracter de Cauchy de cada banda componente es:

$$P_C^I(\%) = \frac{x_3}{x_3+x_4} \times 100 , \quad P_C^{II}(\%) = \frac{x_7}{x_7+x_8} \times 100 , \quad \text{\{II-11\}}$$

Ajuste por mínimos cuadrados

Mediante un primer examen de la forma experimental de la banda se determinan los valores aproximados de los parámetros de la función empírica que se va a ajustar. Los parámetros x_1 y x_2 para una banda simple, y los x_1 y x_5 para una banda con dos componentes, se determinan por lectura directa en el espectro. Para los parámetros x_2 y x_6 , en el caso de dos componentes, hay que hacer una esti-

mación aproximada teniendo en cuenta el grado de solapamiento de las bandas. En cualquier caso, son siempre los parámetros x_3 y x_4 (banda simple) o bien los x_3 , x_4 , x_7 y x_8 (banda con dos componentes), los más difíciles de estimar, puesto que es difícil conocer "a priori" el porcentaje Cauchy-Gauss de la banda. No obstante, hay que tener en cuenta que se trata de una aproximación inicial, a partir de la cual el algoritmo de programación no-lineal tratará de optimizar dichos parámetros. Naturalmente, se invertirá más tiempo en el proceso de optimización cuando más "alejada" esté la aproximación inicial de la solución final. Por ello, es conveniente cuando se empieza a estudiar un nuevo tipo de bandas, realizar una primera ejecución del programa, limitando el número de iteraciones del proceso de optimización a unas 10 ó 15. De esta manera, se puede examinar la tendencia de los parámetros en el proceso de ajuste, con lo que es posible realizar ya una nueva ejecución del programa, sin limitaciones y con parámetros más afinados. Siguiendo este método se ahorran iteraciones del proceso de optimización y tiempo de cálculo, usando el programa en su forma más eficiente.

Sobre el espectro se hacen las lecturas puntuales de cada banda, abscisas en cm^{-1} y ordenadas en absorbancia o transmitancia en tanto por ciento. Estas son las lecturas que utiliza el método gráfico de medida de intensidades para realizar las representaciones de las bandas en escala ampliada. En el programa se ha previsto la posibilidad de que estas lecturas se introduzcan directamente mediante la cinta perforada de un digitizador acoplado al espectrómetro.

A partir de los valores iniciales de los parámetros de la banda y de los puntos experimentales leídos en el espectro, comienza un proceso iterativo de optimización de dichos parámetros por el método de mínimos cuadrados.

Se calcula la suma de los cuadrados de las desviaciones en ordenadas, Δ :

banda simple

$$\Delta = \sum_i \left[y_i - f(x_1, x_2, x_3, x_4, v_i) \right]^2, \quad \{II-12\}$$

banda con dos componentes

$$\Delta = \sum_i \left[y_i - f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, v_i) \right]^2, \{II-13\}$$

donde y_i son las coordenadas de los puntos leídos en el espectro, en unidades de absorbancia, v_i las abscisas correspondientes en cm^{-1} y f representa la función empírica utilizada para el ajuste. Según {II-12} es evidente que para una banda dada, es decir, para un conjunto de puntos (v_i, y_i) dado, Δ es una función de los parámetros x_1, x_2, x_3 y x_4 :

$$\Delta = \Delta(x_1, x_2, x_3, x_4) \quad , \quad \{II-14\}$$

o bien, según {II-13} :

$$\Delta = \Delta(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8) \quad , \quad \{II-15\}$$

El objetivo del algoritmo de programación no-lineal será pues, según el principio de optimización de mínimos cuadrados, minimizar las funciones no lineales {II-14} y en su caso la {II-15}. Los valores de los parámetros

x_1 , x_2 , x_3 y x_4 que hacen mínima la función {II-14}, o bien los de x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 , x_6 , x_7 y x_8 que hacen mínima la {II-15}, son los que definen la función f que mejor se ajusta al perfil de la banda estudiada, según el principio de mínimos cuadrados.

Algoritmos de programación no-lineal

Para encontrar el mínimo de una función no lineal de varias variables, tal como la {II-14} ó {II-15}, disponemos de los algoritmos de programación no-lineal diseñados para su uso en ordenadores electrónicos. Este campo de la Investigación Operativa ha desarrollado dos tipos fundamentales de algoritmos (36,60), los basados en el cálculo del gradiente de la función objetivo (métodos del gradiente) y los métodos de búsqueda, más o menos heurística ("search methods"). Por su naturaleza heurística, estos últimos algoritmos son difícilmente generalizables para cualquier tipo de función objetivo no lineal; además, están especialmente indicados para problemas con restricciones, que limitan el espacio de posibilidades a explorar.

En nuestro programa estamos interesados en incluir un algoritmo lo más general posible, para poder trabajar con cualquier tipo de función empírica que se desee. Por ello, nos vemos forzados a utilizar el único método general de programación no-lineal sin restricciones (como es nuestro caso) conocido genéricamente con el nombre de método del gradiente. Como veremos más adelante, el aumento de generalidad del método va en detrimento de su rapidez de cálculo y en definitiva de su eficiencia, puesto que es

necesario calcular en cada iteración el vector gradiente de la función que se está minimizando, lo que aumenta considerablemente el tiempo de cálculo.

El método del gradiente aproxima la función a minimizar en las proximidades del mínimo buscado por su desarrollo en serie de Taylor en dicho mínimo. En la Figura 2 se ilustra el proceso de minimización de dos parámetros θ_1 y θ_2 sobre un contorno de suma de cuadrados de desviaciones. A partir del punto de partida, x_0 , dado por la estimación inicial de los parámetros, se explora en la dirección del descenso más abrupto ("steepest descent") $x_0 \rightarrow P$, que es precisamente en el sentido negativo del gradiente en x_0 ; en dicha dirección se investiga un intervalo n_1 , que viene determinado por una métrica previamente fijada. Se evalúa el mínimo, x_1 , de la función en dicha dirección e intervalo, usando para ello un método de interpolación con la aproximación de Taylor. A partir de esta nueva estimación del mínimo, se explora en otra dirección $x_1 \rightarrow Q$ y con una nueva métrica n_2 , calculadas ambas usando la información acumulada en la anterior búsqueda. Este es en líneas generales el proceso iterativo del método del gradiente (36,60,61). Se han propuesto distintos algoritmos basados en este método (36,60), que difieren en el número de términos considerados en el desarrollo en serie de Taylor de la función a minimizar o bien en la dirección y métrica usada para cada nueva iteración.

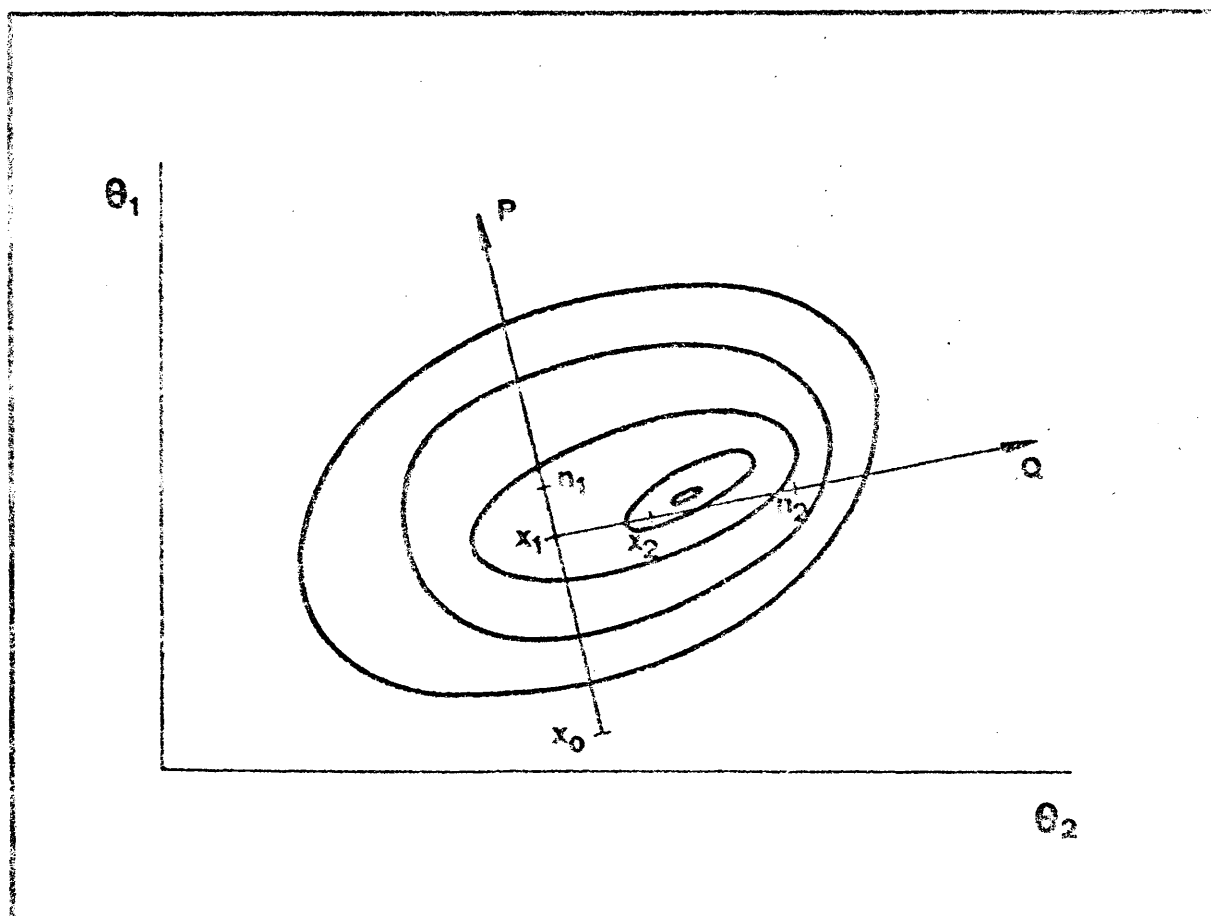


Fig. 2

A medida que aumentamos el número de términos considerados en el desarrollo en serie de Taylor mejora la aproximación a la función, pero, por otro lado, es preciso evaluar un gran número de derivadas que aumentan considerablemente el tiempo de cálculo. En cuando a las sucesivas direcciones de búsqueda hay dos grupos de algoritmos, los que aplican el método de "steepest descent" en todas las iteraciones y los que van generando direcciones ortogonales de búsqueda a partir de la anterior dirección (método de los gradientes conjugados). El ligero aumento de la cantidad de cálculo que requiere el método de los gradientes conjugados sobre el método del "steepest descent" conduce a un aumento significativo de la velocidad de

convergencia (62). Por último, la elección de una métrica adecuada da origen a los llamados algoritmos de métrica variable, en los que la longitud explorada en cada nueva dirección de búsqueda sigue unas determinadas reglas (aumento proporcional a la última longitud efectiva, etc.).

La elección del tipo de algoritmos del método del gradiente a utilizar en nuestro programa vino determinada por un lado, por el hecho de que es difícil estimar "a priori" los valores de los parámetros que dan cuenta del carácter gaussiano o de Cauchy de cada banda, con lo que es frecuente que la estimación inicial de los parámetros esté muy alejada de su valor optimizado. Por otro lado, deseamos resolver con este programa casos más complejos de solapamiento de varias bandas. Estos factores hacen que nos inclinemos por los métodos más rápidos inicialmente, aunque para llevar la optimización a un nivel de precisión determinado inviertan algo más de tiempo. Por ello, hemos utilizado el método de Fletcher-Reeves (63) o de los gradientes conjugados, que requiere solamente derivadas de primer orden, y genera rápidamente nuevas direcciones de búsqueda. Este algoritmo está considerado como uno de los más eficientes (64,65) y ha proporcionado buenos resultados con distintos tipos de funciones (32,36,66). La descripción detallada de este algoritmo se hace más adelante en la rutina FMCG.

Determinación de los parámetros aparentes de la banda

El mínimo computado para la función Δ , proporciona los valores optimizados de los parámetros x_1 a x_4 (banda

simple), o bien x_1 a x_8 (banda con dos componentes), a partir de ellos es posible determinar los parámetros aparentes de la banda o bandas estudiadas.

Según las expresiones {II-4a} y {II-4b} (así como las {II-7} y {II-8}) es evidente que los parámetros x_2 y x_1 (así como x_6 y x_5 en su caso) son el número de ondas en cm^{-1} y la absorbancia, en el máximo de absorción, respectivamente; los parámetros x_3 y x_4 (así como x_7 y x_8 en su caso) permiten el cálculo de la anchura media de la componente de Cauchy y de la componente de Gauss según las expresiones {II-4c} y {II-4d} (o bien {II-9} y {II-10}).

Para obtener la anchura media total de la banda, o de cada una de las bandas componentes estudiadas, es preciso resolver una ecuación no lineal, cuya solución no es fácilmente obtenible de forma exacta, por ello se utiliza el método iterativo de Newton-Raphson (67). La descripción detallada del cálculo de la anchura media se hace en la rutina AMG.

Para evaluar la intensidad integrada aparente, B {I-3}, de una banda, es preciso calcular el área en absorbancia de la banda, B':

$$B = \frac{1}{cl} \int \ln \frac{T_O(v')}{T(v')} dv' = \frac{\ln 10}{cl} \int \log \frac{T_O(v')}{T(v')} dv'$$

$$B = \frac{\ln 10}{cl} B' \quad , \quad \text{{II-16}}$$

siendo

$$B' = \int \log \frac{T_O(v')}{T(v')} dv' \quad \text{{II-17}}$$

Cuando el ajuste se hace con la función {II-3}, la integral {II-17} tiene un valor definido (68). Recordemos que la función {II-3} está expresada en unidades de absorbancia, y se ha centrado sobre el máximo de absorción (escala de abscisas en unidades de $\nu - x_2$); haciendo el cambio de variable $\nu - x_2 = \nu_c$, podemos escribir según (68):

$$\begin{aligned} B' &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x_1}{1+x_3^2 \nu_c^2} \exp(-x_4^2 \nu_c^2) d\nu_c = \\ &= 2 \frac{x_1}{x_3^2} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-x_4^2 \nu_c^2)}{\frac{1}{x_3^2} + \nu_c^2} d\nu_c = \\ &= \frac{x_1}{x_3} \left[1 - \operatorname{fer}\left(\frac{x_4}{x_3}\right) \right] \pi x_3 \exp\left\{\left(\frac{x_4}{x_3}\right)^2\right\}, \quad \text{{II-18}} \end{aligned}$$

donde fer es la llamada función de error en estadística y teoría de errores:

$$\operatorname{fer}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx, \quad \text{{II-19}}$$

Es evidente que cuando se trata de desdoblar una banda múltiple, la función total usada para el ajuste es una suma de funciones producto Cauchy-Gauss, tal y como puede verse en {II-6} para el caso de dos componentes. Por tanto para obtener la integral total, bastará con ir sumando los valores obtenidos para cada una de las componentes según {II-18}, ya que:

$$\int \sum_i [f_i(x)] dx = \sum_i \int f_i(x) dx \quad \text{{II-19a}}$$

Si en vez de funciones producto Cauchy-Gauss usásemos funciones suma, B' se determinaría fácilmente pues las integrales de las funciones de Cauchy y de Gauss son bien conocidas.

Si hubiésemos usado una función expresada en transmitancia tal y como la {II-4}, habría que deducir la correspondiente función expresada en unidades de absor-bancia y después integrar según {II-18}.

Una vez conocidos los valores de B' es posible calcular los de B según {II-16} y aplicando el método de medida de intensidades absolutas descrito en el Capítulo I de esta Memoria determinar la intensidad absoluta, A .

Programa IRBAND para medida de intensidades

El programa que hemos desarrollado, IRBAND, requiere como soporte informático, un ordenador con compilador de lenguaje FORTRAN IV y un trazador de curvas CALCOMP si se desean representaciones gráficas.

El programa IRBAND se ha procesado en un ordenador IBM 360/65 del C.C.U.M. (Centro de Cálculo de la Universidad Complutense de Madrid) y en dos ordenadores UNIVAC, serie 1100 (Centro de Cálculo de la J.E.N. y del Ministerio de Educación y Ciencia), habiéndose utilizado los trazadores de curvas CALCOMP de la J.E.N. y del C.C.U.M. Con ellos hemos probado que también puede ser procesado por el compilador de FORTRAN V de UNIVAC.

El programa está constituido por los siguientes paquetes:

	Paquete
Programa Principal	BAØ1
SUBROUTINE MINCUA	MC
FUNCTION GW	BAND
FUNCTION GW1	BAND1
FUNCTION DGW1	DBAND1
SUBROUTINE AMG	AM
SUBROUTINE FUNCDS	FUNCT
SUBROUTINE FUNCD	FUNC
FUNCTION AREA	AREA
SUBROUTINE FMCG	FMCG4
FUNCTION ERF	ERF

La rutina ERF sólo es necesaria cuando el programa se procesa con un compilador de FORTRAN V UNIVAC. El compilador de FORTRAN IV IBM/360 posee una función standard en su librería llamada ERF(x) que calcula el valor de la función de error {II-19}, esta función es necesaria para poder evaluar el área en absorbancia de la banda según la expresión {II-18}. El compilador de FORTRAN V no posee dicha rutina y por tanto es preciso evaluar ERF(x) usando la rutina RNORM(x) de Stat-Pack UNIVAC 1100 Series (69) (véase más adelante la descripción de ERF(x)). Por ello, al generar el elemento absoluto del programa en un ordenador UNIVAC 1100, es preciso incluir como librería el archivo que contiene el Stat-Pack.

La rutina FUNCD se usa cuando se estudia una banda simple mientras que la FUNCDS se usa para bandas con dos componentes.

En la Figura 3 puede verse un diagrama de flujo agregado del programa IRBAND, que corresponde en grandes rasgos a su programa principal, BAØ1.

Inicialmente el programa lee los datos generales: máximo de iteraciones de la rutina de minimización,

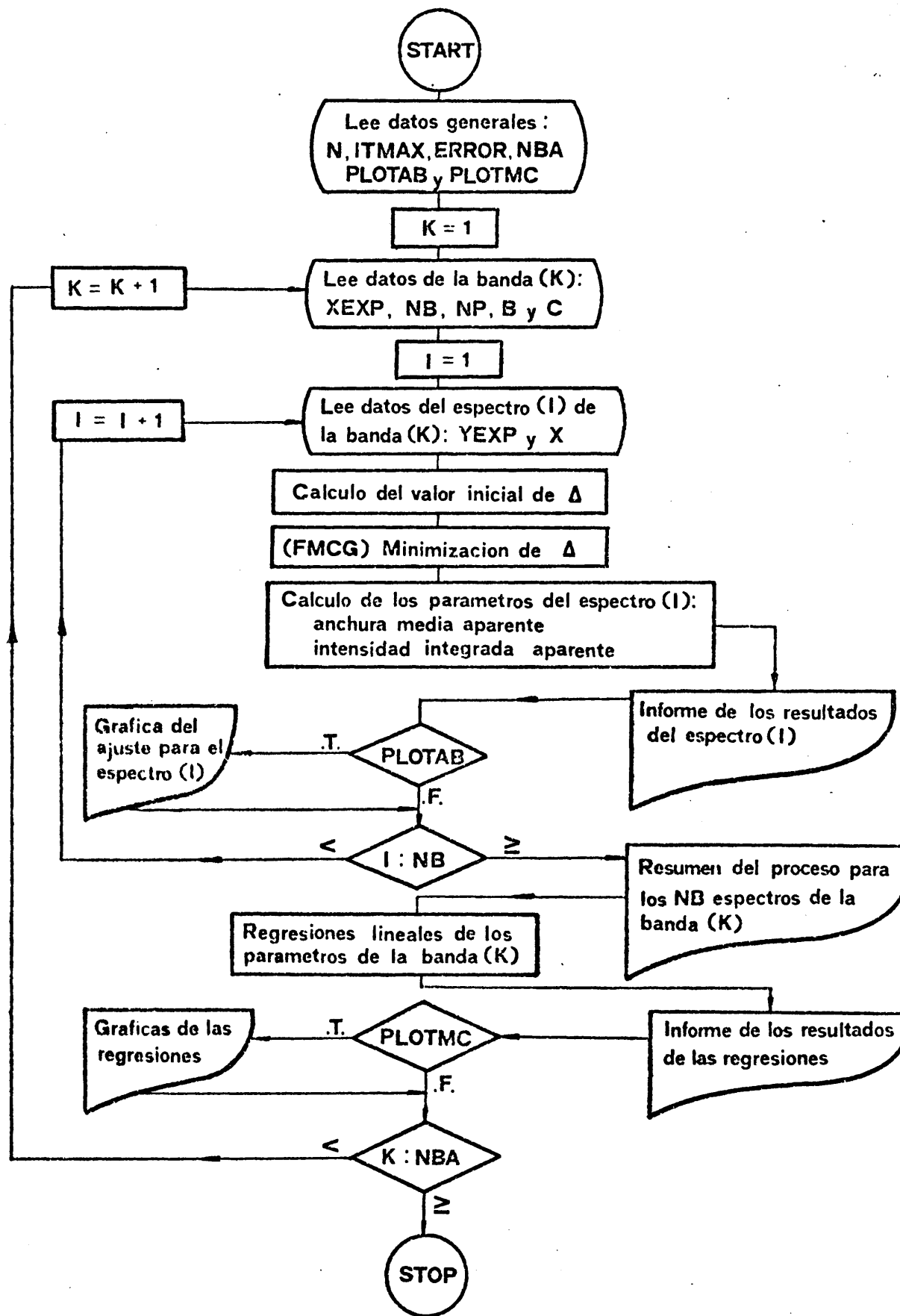


Fig. 3

ITMAX, número de parámetros de la función empírica usada, N, cota del error absoluto que se exige al algoritmo de minimización, ERROR, controles de gráficas, PLOTAB y PLOTMC y número de bandas que van a estudiarse. Considera a continuación la primera banda a estudiar y lee sus datos característicos: anchuras de célula, B y concentraciones, c, a las que se han registrado cada uno de sus NB espectros y abscisas en cm^{-1} , XEXP, de los NP puntos leídos en cada uno de sus espectros. Lee a continuación los datos del primer espectro de la banda citada, valores aproximados de sus parámetros y ordenadas de los puntos leídos en dichos espectros. Las ordenadas pueden venir expresadas en unidades de absorbancia o transmitancia; opcionalmente el usuario puede elegir la corrección de fondo que desee. En general el método de minimización converge más rápidamente con ordenadas expresadas en unidades de absorbancia que en unidades de transmitancia (47). Esto es debido, como era de esperar, a que las funciones en absorbancia son menos fuertemente no-lineales, compárese las expresiones {II-3} y {II-4}, y el grado de no-linealidad es de importancia crucial para la eficiencia de los procesos numéricos (64). Por ello, si las ordenadas se introducen en unidades de transmitancia, el programa las convierte en unidades de absorbancia, para usar en el ajuste una función expresada en estas unidades.

Para el espectro en estudio, el programa computa la suma de los cuadrados de las desviaciones iniciales, para comenzar la búsqueda del método de minimización. La rutina FMCG minimiza la función Δ , usando a su vez la ru-

tina auxiliar FUNCD y FUNCDS que evalúa la función Δ y su gradiente.

A partir de los parámetros ajustados se calculan todos los índices aparentes de la banda en el espectro en estudio: frecuencia y absorbancia en el máximo o máximos de absorción, anchura media e intensidad integrada aparente. Por último, puede realizarse, si así se desea, una representación gráfica del ajuste para este espectro.

De forma análoga, se van tratando los demás espectros de la primera banda, realizando un informe con un resumen de los resultados obtenidos al terminar. A continuación se realizan las correspondientes regresiones lineales entre los distintos parámetros aparentes de la banda, determinando el coeficiente de extinción molar en el máximo e intensidad absoluta.

Todo el proceso anterior se itera para cada una de las bandas que se deseen estudiar.

B. DESCRIPCION DE LAS RUTINAS UTILIZADAS

Rutina de minimización FMCG (Fletcher Method of Conjugate Gradients)

Es una rutina en simple precisión para calcular el mínimo local de una función de varias variables usando el método de los gradientes conjugados de Fletcher-Reeves (63), codificado en el paquete científico de IBM (70).

En conjunto FMCG trabaja con los argumentos de entrada FUNCT, N, X, EST, EPS y LIMIT, y los argumentos de salida X, F, G, IER y KOUNT

- N -Número de parámetros a minimizar (banda simple, $N=4$, banda con dos componentes, $N=2$)
- FUNCT -Rutina codificada por el usuario en la forma: SUBROUTINE FUNCT (N, ARG, VAL, GRAD). La rutina cuyo nombre externo corresponde al de FUNCT, evalúa la función a minimizar, y su vector gradiente para cada vector N-dimensional ARG, archivando dichos valores en las posiciones VAL y GRAD, respectivamente.
- X -Vector N-dimensional que contiene a la entrada a la rutina el argumento inicial con el que comienza el proceso iterativo de minimización, al devolver el control al programa principal, X contiene el argumento correspondiente al mínimo computado.

Los demás argumentos de la rutina FUNCT se especifican con suficiente detalle en los comentarios que figuran en su listado.

En el método de los gradientes conjugados los vectores de dirección de búsqueda sucesivos se obtienen de una versión conjugada de los sucesivos gradientes obtenidos a medida que el método progresa. Así pues las direcciones no se especifican de antemano, sino que se determinan secuencialmente en cada paso de la iteración. En el paso k se evalúa el vector gradiente negativo y se suma a una combinación lineal de los vectores de dirección de búsqueda anteriores al paso k , para obtener un nuevo vector conjugado, en cuya dirección se moverá el algoritmo hasta el próximo paso $k+1$.

Algoritmo de Fletcher-Reeves (63)

Sea $f(\vec{x})$ la función a minimizar, y supongamos que f posee derivadas parciales primeras continuas en E^N . El vector gradiente $\vec{\nabla}f(\vec{x})$ suponemos por notación que es un vector fila n-dimensional, y el correspondiente vector columna lo definimos como $\vec{g}(\vec{x}) = \vec{\nabla}f(\vec{x}_k)'$. Para simplificar escribiremos \vec{g}_k en vez de $\vec{g}(\vec{x}_k) = \vec{\nabla}f(\vec{x}_k)'$.

En las proximidades del mínimo la función $f(\vec{x})$ se puede expresar por los tres primeros términos del desarrollo en serie de Taylor:

$$f(\vec{x}) = f(\vec{x}_{mín}) + \frac{1}{2}(\vec{x} - \vec{x}_{mín})' G(\vec{x}_{mín}) (\vec{x} - \vec{x}_{mín})$$

Como en el mínimo $\vec{g}_{mín} = 0$, no aparece el segundo término del desarrollo. $G(\vec{x}_{mín})$ es la matriz de derivadas parciales segundas en el punto $\vec{x}_{mín}$.

Según el desarrollo en serie de Taylor el vector gradiente es aproximadamente:

$$\vec{g}(\vec{x}) = G(\vec{x}_{mín}) \cdot (\vec{x} - \vec{x}_{mín})$$

La condición de que el vector gradiente se anule en el mínimo implica que:

$$G(\vec{x}_{mín}) \cdot \vec{x} = r \quad \text{siendo} \quad r = G(\vec{x}_{mín}) \cdot \vec{x}_{mín}$$

Para resolver este sistema de N ecuaciones, se genera un conjunto de vectores de dirección $\vec{d}_0, \vec{d}_1, \dots$ tales que \vec{d}_{k+1} es una combinación lineal de $-\vec{g}_k$ y $\vec{d}_0, \vec{d}_1, \dots, \vec{d}_k$, de tal manera que $\vec{d}_i \cdot \vec{d}_j = 0$, para $i \neq j$, es decir que en cada iteración la dirección de búsqueda del mínimo es ortogonal a la de la iteración anterior.

Si se realiza una secuencia de búsquedas en las direcciones $\vec{d}_0 = -\vec{g}_0$, $\vec{d}_{k+1} = -\vec{g}_{k+1} + \beta_k \vec{d}_k$, $k=0,1,2,\dots$, siendo:

$$\beta_k = \frac{\vec{g}_{k+1}' \vec{g}_{k+1}}{\vec{g}_k' \vec{g}_k}, \quad \text{para } \vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k + \alpha_k \vec{d}_k$$

el proceso garantiza la convergencia del método en N iteraciones cuando la función f es cuadrática; para funciones más generales el proceso se itera más allá de la iteración N,

En resumen, el algoritmo puede esquematizarse en los siguientes pasos:

Paso 1. Dado un $\vec{x}_0 \in E^N$ se calcula $\vec{g}_0 = \vec{\nabla} f(\vec{x}_0)$ y se toma $\vec{d}_0 = -\vec{g}_0$

Paso 2. Para $k=0,1,\dots,N-1$

a) Se toma $\vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k + \alpha_k \vec{d}_k$ donde α_k minimiza $f(\vec{x}_k + \alpha \vec{d}_k)$

b) Se calcula $\vec{g}_{k+1} = \vec{\nabla} f(\vec{x}_{k+1})$

c) Hasta $k=N-1$, $\vec{d}_{k+1} = -\vec{g}_{k+1} + \beta_k \vec{d}_k$ donde

$$\beta_k = \frac{\vec{g}_{k+1}' \vec{g}_{k+1}}{\vec{g}_k' \vec{g}_k}$$

Paso 3. Vuelta al Paso 1, reemplazando \vec{x}_0 por \vec{x}_N .

La métrica usada en cada etapa, α_k , para buscar el mínimo en la dirección \vec{d}_k se determina por la técnica de búsqueda lineal de Davidov (71), usada también por Fletcher y Powell (72), en la que se emplea un método de interpolación cúbica original de Davidov (71).

El proceso de búsqueda lineal sucesiva del mínimo termina si:

1. La variación del argumento es muy pequeña al cabo de $N+1$ iteraciones.
2. El valor de la función no ha decrecido en la última búsqueda lineal.
3. El número de iteraciones excede el límite superior previsto por el usuario (LIMIT), el índice de error IER se iguala a uno, indicando una débil convergencia.
4. Una de las búsquedas lineales sucesivas indica que no existe ningún mínimo local, IER se iguala a dos, indicando que es como si no existiese mínimo.

Una de las principales ventajas del método de los gradientes conjugados es que evita el conocido efecto de "rebote contra las paredes de un valle", típico del método "steepest descent", y que hace la solución oscilante (36).

Descripción de las rutinas GW y GW1

GW1 es un subprograma FUNCTION que calcula el valor de la ordenada en absorbancia en cualquier punto de una función producto Cauchy-Gauss, para un vector de dimensión 4 dado X, definido en el programa de llamada y que determina el hábito de la función producto. En otras palabras, es la versión FORTRAN de la expresión {II-8}.

GW1 consta de dos argumentos, uno el vector de dimensión 4 que contiene el valor de los parámetros de la función (nombre interno del vector = A) y el otro que con-

tiene el valor del número de ondas en cm^{-1} del punto para el que se desea evaluar la ordenada (nombre interno =X).

GW es también otro subprograma FUNCTION, que representa la función suma de todas las componentes que se consideran en la banda. Por ello, GW suma tantas veces GW1 como componentes se consideran en la banda; y es, por tanto, la expresión de la banda total, mientras que GW1 lo es de cada una de las componentes. Para el caso de dos componentes, GW sería la versión FORTRAN de la expresión {II-6}.

GW utiliza argumentos análogos a GW1, salvo que A es ahora un vector N-dimensional.

Ambas rutinas se usan para evaluar la suma de los cuadrados de las desviaciones, Δ y para representar gráficamente las funciones ajustadas.

Descripción de las rutinas FUNCDS y FUNCD

Se trata de dos subprogramas SUBROUTINE que son la rutina externa correspondiente al argumento FUNCT de FMCG para bandas de dos y una componente, respectivamente.

Estas rutinas definen la suma de los cuadrados de las desviaciones entre la banda experimental y la función usada para el ajuste, cuando ésta se representa en forma de dos componentes producto Cauchy-Gauss. En ellas también se calcula el vector gradiente con relación a cada uno de los parámetros de la composición.

Llamando d_i a las desviaciones en ordenadas:

$$\text{función a minimizar} \quad \Delta = \sum_i d_i^2 \quad \{\text{II-20}\}$$

vector gradiente $\vec{\nabla} \Delta(x_1, x_2, \dots, x_{4n}) \equiv \frac{\partial \Delta}{\partial x_1}, \frac{\partial \Delta}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial \Delta}{\partial x_{4n}}$

Para cada una de las componentes del vector gradiente se cumple, según {II-20}:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial x_k} = 2 \sum_i d_i^{(n)} \frac{\partial d_i^{(n)}}{\partial x_k} \quad \{II-21\}$$

Siendo n el número de componentes (funciones producto Cauchy-Gauss) de la banda. Las expresiones de las funciones usadas para el ajuste, {II-3} y {II-6} pueden generalizarse para n componentes:

$$\log \left(\frac{T_o}{T} \right)_v^{(n)} = \sum_{j=0}^n \frac{x_{j+1}}{1+x_{j+3}^2 (v-x_{j+2})^2} \exp \left[-x_{j+4}^2 (v-x_{j+2})^2 \right], \quad \{II-22\}$$

Las expresiones {II-3} y {II-6} son así casos particulares de {II-22} para $n=1$ y $n=2$, respectivamente. Según {II-22} las desviaciones d_i pueden expresarse en general:

$$d_i^{(n)} = y_i - \sum_{j=0}^n \frac{x_{j+1}}{1+x_{j+3}^2 (x_i - x_{j+2})^2} \exp \left[-x_{j+4}^2 (x_i - x_{j+2})^2 \right], \quad \{II-23\}$$

Derivando {II-23} respecto a x_k ($k=1, 2, \dots, 4n$) obtenemos las expresiones

$$\frac{\partial d_i^{(n)}}{\partial x_{m+1}} = - \frac{\exp \left[-x_{m+4}^2 (x_i - x_{m+2})^2 \right]}{1+x_{m+3}^2 (x_i - x_{m+2})^2}, \quad \{II-24\}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial d_i^{(n)}}{\partial x_{m+2}} = & - \frac{2x_{m+1} (x_i - x_{m+2})}{1+x_{m+3}^2 (x_i - x_{m+2})^2} \left[x_{m+4}^2 + \frac{x_{m+3}^2}{1+x_{m+3}^2 (x_i - x_{m+2})^2} \right] \cdot \\ & \cdot \exp \left[-x_{m+4}^2 (x_i - x_{m+2})^2 \right] \end{aligned} \quad \{II-25\}$$

$$\frac{\partial d_i^{(n)}}{\partial x_{m+3}} = \frac{2x_{m+1}x_{m+3}(x_i - x_{m+2})^2}{1+x_{m+3}^2(x_i - x_{m+2})^2} \exp\left[-x_{m+4}^2(x_i - x_{m+2})^2\right], \{II-26\}$$

$$\frac{\partial d_i^{(n)}}{\partial x_{m+4}} = \frac{2x_{m+1}x_{m+4}(x_i - x_{m+2})^2}{1+x_{m+3}^2(x_i - x_{m+2})^2} \exp\left[-x_{m+4}^2(x_i - x_{m+2})^2\right] \{II-27\}$$

donde $m=4(n-1)$.

Es claro que el vector gradiente de la función Δ se puede evaluar para cualquier banda de n componentes según {II-21}, teniendo en cuenta {II-23}, {II-24}, {II-25}, {II-26} y {II-27}.

Estas expresiones son las que se han empleado en FUNCDS y FUNCD para evaluar el vector gradiente.

Un aspecto muy importante del programa IRBAND es que la definición del tipo de función empírica a utilizar en el ajuste sólo repercute sobre las rutinas GW1, FUNCDS, DGW1 y AREA. Por lo que, si el usuario desea utilizar otro tipo de función empírica, no es preciso alterar la estructura del programa, sino que simplemente se definirá la nueva función, su vector gradiente, su derivada respecto al número de ondas y su integral en las rutinas auxiliares GW1, FUNCDS, DGW1 y área respectivamente.

Descripción de las rutinas AMG y DGW1

Dada una función empírica ajustada a una banda, es posible calcular su anchura media independientemente del tipo de función usada. Para ello, proponemos un método iterativo para hallar el punto de corte de la función empírica con una paralela al eje de abscisas, a la mitad de la altura de la banda. Véase Figura 4.

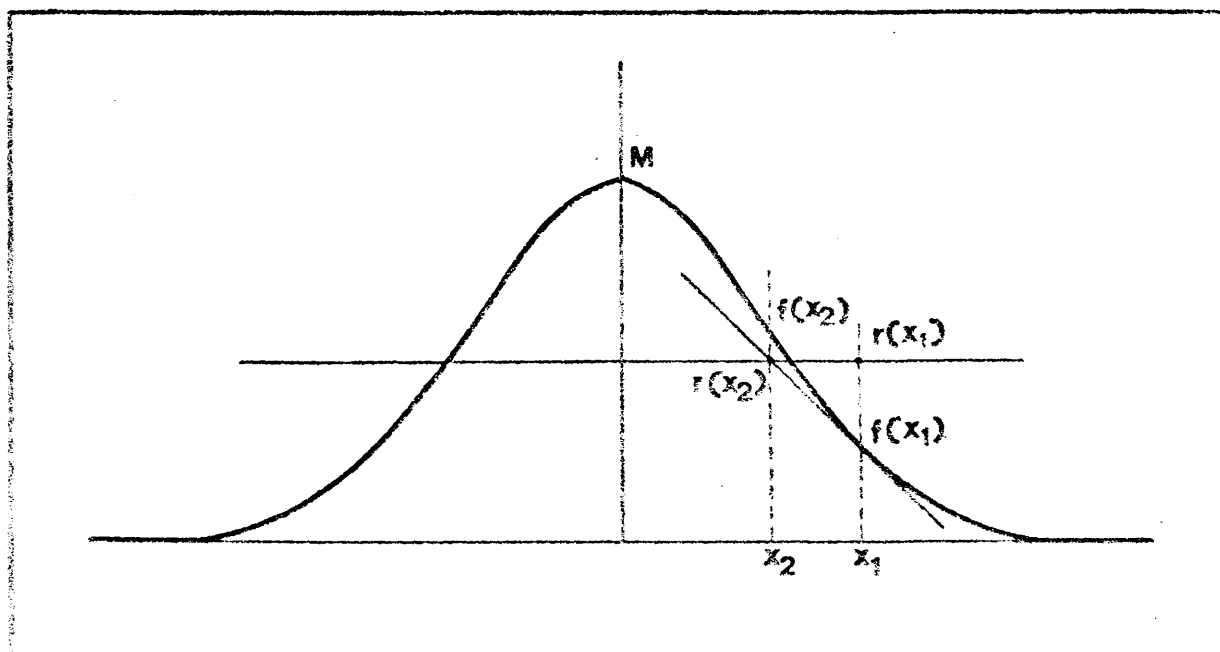


Fig. 4

A partir de una aproximación inicial de la semianchura x_1 , tomada por lectura directa del espectro, se calcula el valor de la función $f(x_1)$ y de la paralela conocida $r(x_1)$ (ya que la altura M de la banda es conocida). El método tratará de hacer que la diferencia:

$$[f(x_i) - r(x_i)] \leq \epsilon \quad \text{(II-23)}$$

siendo ϵ la cota del error absoluto exigido al método. Si {II-23} no se cumple el proceso se itera tomando ahora una nueva semianchura x_2 que es la abscisa del punto de corte de la tangente a $f(x)$ en x_1 con $r(x)$. El proceso continúa hasta que se cumpla {II-23}. Como vemos, ésta es una aplicación particular del método de Newton-Raphson (67).

Expresión de la tangente a $f(x)$ en x_i :

$$f(x_i) = ax_i + b \quad \begin{cases} a = f'(x_i) \\ b = f(x_i) - f'(x_i)x_i \end{cases} \quad \text{(II-29)}$$

Intersección de la tangente con la recta paralela al eje de abscisas, siendo h la altura de la banda:

$$\left. \begin{aligned} y_{i+1} &= ax_{i+1} + b \\ y_{i+1} &= h/2 = h_m \end{aligned} \right\} \quad h_m = ax_{i+1} + b, \quad x_{i+1} = \frac{h_m - b}{a}$$

y teniendo en cuenta {II-29}:

$$x_{i+1} = \frac{h_m - f(x_i) + f'(x_i)x_i}{f'(x_i)}$$

es decir:

$$x_{i+1} = x_i + \frac{h_m - f(x_i)}{f'(x_i)} \quad \text{{II-30}}$$

La expresión {II-30} se itera hasta alcanzar la restricción {II-28}, y entonces el valor de x_i correspondiente se multiplica por dos para obtener la anchura media buscada.

Este es el algoritmo que se ha codificado en AMG. Naturalmente, es necesario conocer una aproximación inicial, la altura del máximo, la cota de error y haber codificado en el exterior la función empírica, $GW1$ y su derivada respecto al número de ondas, $DGW1$.

Descripción de las rutinas AREA y ERF

En la rutina AREA se define el valor de la integral de la función de distribución usada para el ajuste. Este valor es necesario para poder calcular la intensidad integrada aparente.

En nuestro caso la rutina AREA contiene la expresión {II-19} para funciones producto Cauchy-Gauss, integrando entre los límites $+\infty$ y $-\infty$.

Para bandas compuestas en las que interviene más de una componente, la integral total se obtendrá según {II-19a} sumando los valores proporcionados por AREA para cada una de las componentes.

En la expresión {II-19} figura la función de error erf , que, como ya vimos, es una rutina standard de la librería del compilador FORTRAN IV IBM/360, pero no así del FORTRAN V UNIVAC 1100. Por ello en este último caso es preciso codificar dicha función, llamada ERF.

$$\text{ERF}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx \quad \{\text{II-31}\}$$

En el STAT-PACK de UNIVAC (69) figura una función RNORM definida como:

$$\text{RNORM}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-t^2/2} dt$$

haciendo el cambio de variable:

$$\frac{t^2}{2} = x^2, \quad \frac{t}{\sqrt{2}} = x, \quad \frac{dt}{\sqrt{2}} = dx$$

resulta:

$$\text{RNORM}(x) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-x^2} dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-x^2} dx \quad \{\text{II-32}\}$$

La integral {II-31} puede descomponerse así:

$$\text{ERF}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{-\infty}^x e^{-x^2} dx - \int_{-\infty}^0 e^{-x^2} dx \right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{-\infty}^x e^{-x^2} dx - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right], \quad \{\text{II-33}\}$$

hay que tener en cuenta que la función integrando en {II-31} es simétrica y por tanto $\text{ERF}(x) = \text{ERF}(-x)$.

A partir de {II-32} y {II-33} podemos escribir:

$$\text{ERF}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-x^2} dx - 1 = 2 \cdot \text{RNORM}(x) - 1$$

Esta expresión es la que hemos utilizado para codificar $\text{ERF}(x)$. Sólo será necesario incluir esta rutina en el programa cuando éste se procese en un ordenador UNIVAC 1100, y en este caso recordemos que hay que citar en la generación del elemento absoluto el archivo del STAT-PACK como librería de programas, para poder utilizar la rutina RNORM en el cálculo de ERF.

Por último, hemos desarrollado una rutina de regresión lineal, logarítmica, doble logarítmica y exponencial, por el método de mínimos cuadrados, denominada MINCUA. Con ella se realizan las regresiones de los parámetros aparentes de la banda. Opcionalmente la rutina desarrolla una representación gráfica de la regresión.

**III. VARIACION DE LA INTENSIDAD RELATIVA
CON LA TEMPERATURA**

A. ISOMERIA ROTACIONAL

En los espectros infrarrojos de la serie de haloésteres, hemos observado que la banda de tensión C=O se desdobla en halo y dihaloacetatos de etilo ($R = -CH_2Cl$, $-CH_2F$, $-CHCl_2$ y $-CHF_2$), cuando se registran los espectros de los compuestos puros en forma de capas delgadas, así como en disolución en ciclohexano y en tetracloruro de carbono, siendo la separación del doblete de 10 a 20 cm^{-1} . Sin embargo, para el resto de los haloésteres de la serie ($R = -CCl_3$, $-CClF_2$ y $-CF_3$) la banda presenta un perfil simétrico.

También se observa este desdoblamiento en dioxano, mientras que en acetonitrilo y cloroformo la banda sólo presenta un claro perfil asimétrico que tiende a disminuir en DMSO. Es decir, parece que a medida que aumenta la polaridad del disolvente, disminuye el desdoblamiento de la banda.

Consultada la bibliografía, hemos encontrado que la presencia de un grupo asimétrico adyacente al grupo carbonilo origina un desdoblamiento de la banda carbonílica (73-78). Por otro lado, este tipo de desdoblamiento se presenta en muchos compuestos de estructura molecular semejante a la de los haloacetatos de la serie estudiada. Para los acetatos de metilo (79) y etilo (80,81), en los que el grupo adyacente es simétrico, la banda carbonílica no se desdobla. Por el contrario, cuando es asimétrico, como en los ácidos halo y dihaloacéticos, la banda se desdobla (82-86); lo mismo sucede en los haluros de haloacetilo (87), aldehidos halogenados (76,88) y haluros de ácidos clorados

en α (76). T.L. Brown (89) encontró también que la banda carbonílica se desdoblaba en los haloésteres $R-COOEt$ ($R = -CH_2F, -CH_2Cl, -CH_2Br, -CHF_2$ y $-CHCl_2$) en disolución en tetracloruro de carbono, e incluso también se ha encontrado desdoblamiento para algunos de los compuestos de la serie en fase de vapor (78).

Como vemos, se trata de un fenómeno bastante general en compuestos de estructura molecular análoga a la de los haloacetatos de etilo.

Para explicar el desdoblamiento se han propuesto varias causas:

1. Interacción soluto-disolvente
2. Interacción soluto-soluto
3. Equilibrio entre isómeros rotacionales
4. Resonancia de Fermi.

Las dos primeras posibilidades pueden desecharse por las siguientes razones:

a) El desdoblamiento se ha observado en disolventes no polares (ciclohexano, tetracloruro de carbono) en los que las interacciones soluto-disolvente son despreciables. Precisamente, como ya hemos dicho, el desdoblamiento disminuye al aumentar la polaridad del disolvente (dioxano, acetonitrilo, cloroformo y DMSO)

b) Muchos autores coinciden al despreciar el efecto del disolvente sobre el desdoblamiento (90,91).

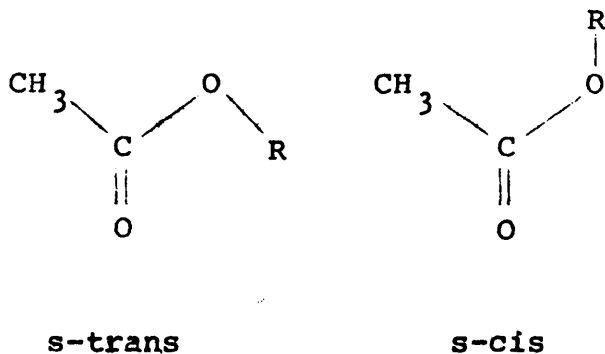
c) Las concentraciones usadas (menores de $10^{-2} M$) son tan pequeñas, que las interacciones soluto-soluto son difícilmente posibles.

d) También se observa desdoblamiento en los haloacetatos de etilo en fase de vapor (78), en la que no es posible la interacción soluto-disolvente, y las posibles interacciones soluto-soluto son muchísimo más débiles que en disolución.

e) La concentración de la disolución no influye sobre la separación ($\Delta\nu$ 10-20 cm^{-1}) del doblete.

f) Registrando el compuesto puro sin el disolvente también se observa desdoblamiento.

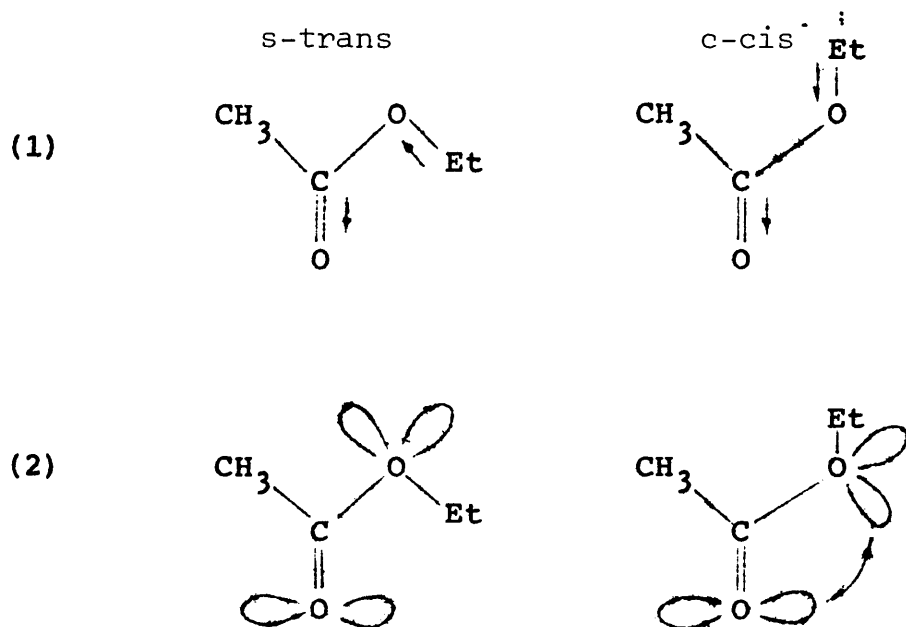
En cuanto a la cuarta posibilidad Oki y Nakanishi (92,93) han encontrado que la resonancia de Fermi típica de los ésteres, está asociada a una de sus dos posibles conformaciones con respecto al enlace ($\cdots\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\text{O}\cdots\text{R}$), llamadas s-cis y s-trans:



Según estos autores, la resonancia de Fermi se produciría en la conformación s-cis, entre la banda de tensión C=O, la de tensión antisimétrica C-O-C y un modo de vibración desconocido que absorbe a 505-430 cm^{-1} .

Cuando el radical alquílico R es voluminoso, la conformación s-cis es poco favorable, por eso en el acetato de etilo ni Barrow (80) ni Nolin y Jones (81) observan desdoblamiento, sino una banda simétrica a 1741

cm^{-1} (CCl_4), 1736 cm^{-1} (CH_3CN) o 1732 cm^{-1} (DMSO). Esto es debido, según Okí y Nakanishi, a que cuando existe un radical voluminoso es la conformación s-trans la que minimiza las interacciones (repulsiones) de momentos dipolares y pares de electrones libres:



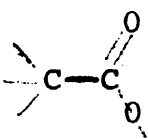
Si el acetato de etilo adopta la conformación s-trans (92,93), es de esperar que también sea s-trans la conformación de los haloacetatos de etilo; así lo supuso Brown (89), obteniendo unos resultados aceptables en el cálculo de energías libres, como veremos más adelante. Por todo ello, cabe esperar que este tipo de resonancia de Fermi que produce el desdoblamiento de la banda carbónica en los ésteres no se presentará en la serie de haloacetatos de etilo.

En cuanto a la tercera posibilidad, la isomería rotacional, es la causa a la que atribuyen la mayoría de los autores (76,88,89,91,94-103) el desdoblamiento de la

banda carbonílica, tanto en la serie de haloésteres, como en compuestos de estructura molecular semejante.

Para compuestos como el tricloroacetato y trifluoroacetato de etilo, así como en el acetato de etilo, este tipo de isomería no es posible y en consecuencia sólo existirá una conformación (90,104-106), que está de acuerdo con el hecho de que no se observe desdoblamiento de su banda carbonílica.

Por último, han aparecido ya algunos trabajos termodinámicos, para estudiar la barrera de potencial que impide la rotación libre en este tipo de ésteres (89, 107-109).

Todo ello abunda en la idea de una isomería rotacional en torno al enlace () como causa de este desdoblamiento.

Un aspecto muy importante del doblete observado en halo y dihaloacetatos de etilo es que la intensidad relativa de sus componentes es sensible a la variación de la temperatura. La interpretación de este hecho, teniendo en cuenta la isomería rotacional como causa del doblete, es clara. Existe un equilibrio entre los posibles isómeros rotacionales (89) que, al variar la temperatura, se ve desplazado hacia uno u otro sentido, dando lugar a que

aumente el número de moléculas pertenecientes a una de las conformaciones y por consiguiente la intensidad de la correspondiente componente del doblete. Precisamente este hecho experimental se ha aprovechado para determinar la variación de entalpía (ΔH) y energía libre (ΔG) en el equilibrio (89,107-111):



donde h.f. y l.f. se refieren a las conformaciones características de las bandas componentes del doblete de alta y baja frecuencia ("high" y "low frequency"), respectivamente.

B. CALCULO DE LA VARIACION DE ENTALPIA, ΔH

Es bien conocida la ecuación que expresa la dependencia con la temperatura de la constante de equilibrio de una reacción:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \quad \{\text{III-2}\}$$

La forma integral de la ecuación {III-2}, bajo el supuesto de que ΔH° es prácticamente independiente de la temperatura, es:

$$\log K = - \frac{\Delta H^\circ}{(\ln 10) R} \frac{1}{T} + \text{const.} \quad \{\text{III-3}\}$$

La constante de equilibrio de {III-1} se expresa como:

$$K = \frac{c_l}{c_h} \quad \{\text{III-4}\}$$

La intensidad relativa del doblete expresada como cociente de absorbancias en los máximos de absorción de cada una de las bandas componentes, a_1^m/a_h^m , es según la ley de Lambert-Beer:

$$\frac{a_1^m}{a_h^m} = \frac{\epsilon_1^m \cdot c_1 \cdot l}{\epsilon_h^m \cdot c_h \cdot l} = \frac{\epsilon_1^m \cdot c_1}{\epsilon_h^m \cdot c_h} \quad \{\text{III-5}\}$$

siendo a_1^m y a_h^m las absorbancias en el máximo de absorción, $\log (T_o/T)_m$ de la banda del doblete de mayor y menor frecuencia respectivamente, y ϵ_1^m y ϵ_h^m sus correspondientes coeficientes de extinción en dicho máximo.

Si expresásemos la intensidad relativa del doblete como cociente de áreas en absorbancia de cada una de las componentes, B'_1/B'_h obtendríamos, análogamente:

$$\frac{B'_1}{B'_h} = \frac{c_1 \cdot l \int \epsilon_1(v) dv}{c_h \cdot l \int \epsilon_h(v) dv} = \frac{c_1 \int \epsilon_1(v) dv}{c_h \int \epsilon_h(v) dv}, \quad \{\text{III-6}\}$$

$$B' = \int \log \left(\frac{T_o}{T} \right)_v dv, \text{ área en absorbancia}$$

Si tomamos logaritmos naturales en las expresiones {III-5} y {III-6} y derivamos respecto a la temperatura, haciendo la hipótesis de que la variación del coeficiente de extinción (ϵ) con la temperatura es la misma para cada una de las dos componentes, obtenemos

$$\frac{d \left(\ln \frac{a_1^m}{a_h^m} \right)}{dT} = \frac{d \left(\ln \frac{\epsilon_1 c_1}{\epsilon_h c_h} \right)}{dT} = \frac{d \left(\ln \frac{c_1}{c_h} \right)}{dT} = \frac{d(\ln K)}{dT} \quad \{\text{III-7}\}$$

y análogamente:

$$\frac{d\left(\ln \frac{B'_l}{B'_h}\right)}{dT} = \frac{d(\ln K)}{dT} \quad \{\text{III-8}\}$$

Teniendo en cuenta {III-7} , {III-8} y según {III-2} y {III-3}:

$$\log \frac{a_l^m}{a_h^m} = - \frac{\Delta H^\circ}{(\ln 10) R} \frac{1}{T} + \text{const.} \quad , \quad \{\text{III-9}\}$$

$$\log \frac{B'_l}{B'_h} = - \frac{\Delta H^\circ}{(\ln 10) R} \frac{1}{T} + \text{const.} \quad , \quad \{\text{III-10}\}$$

Es decir, es posible determinar la variación de entalpía en el equilibrio {III-1} por regresión lineal de $\log(a_l^m/a_h^m)$ o $\log(B'_l/B'_h)$ frente a $1/T$; la pendiente de la recta ajustada es $-\Delta H^\circ/R \ln 10$, de donde es posible evaluar ΔH° . Hay que tener en cuenta que en este método de medida se han hecho las hipótesis de que se cumple la ley de Lambert-Beer y que la variación de los coeficientes de extinción con la temperatura, $\epsilon_l(T)$ y $\epsilon_h(T)$ es la misma. Además, para determinar a_l^m y a_h^m o bien B'_l y B'_h con exactitud es preciso haber descompuesto el doblete en dos bandas independientes. Todo esto hay que considerarlo para analizar los errores cometidos al aplicar este método. Powling y Bernstein observaron que el valor de ΔH obtenido a distintas concentraciones variaba considerablemente (112) pero esto fué debido a que la banda estudiada no obedecía la ley de Lambert-Beer (89). Cuando se cumple esta ley, la hipótesis de los coeficientes de extinción es la que determina la aparición de un elevado error standard en algunos casos (89).

Por último, la determinación de las magnitudes a_l^m y a_h^m se ha realizado hasta ahora de una forma más o menos subjetiva, estimando, según el grado de solapamiento de las bandas componentes, la corrección a aplicar sobre las lecturas directas de la absorbancia en los máximos del doblete. Naturalmente, este método proporciona bastante error, en especial cuando aumenta el grado de solapamiento de las bandas.

Por otro lado, es claro que se obtendrán valores más fiables de la intensidad relativa si en vez de considerar absorbancias puntuales (absorbancia en el máximo de absorción), se consideran las integrales en absorbancia a lo largo de toda la banda (B_l' y B_h'). Normalmente se han empleado (89,107-109,112), lecturas puntuales de la absorbancia en el máximo, debido a que es más fácil establecer para ellas una cierta corrección de solapamiento.

La aplicación del programa IRBAND a este problema, permite descomponer el doblete en dos bandas independientes y por lo tanto determinar de una forma objetiva y con precisión las magnitudes a_l^m , a_h^m , B_l' y B_h' , eliminando así una de las principales fuentes de error del método. En las Figuras 7, 8 y 9 pueden verse algunas descomposiciones del doblete carbonílico en haloesteres, conseguidas por el programa IRBAND. Las gráficas están realizadas por el programa mediante el trazador de curvas CALCOMP de la Junta de Energía Nuclear.

La utilización de IRBAND ha permitido el empleo de B'_l y B'_h para la determinación de ΔH° por lo que esperamos obtener mejores resultados que en los trabajos previos (89,107-109) con absorbancias corregidas.

C. CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE, ΔG

La constante de equilibrio en {III-1} está relacionada con la energía libre mediante la ecuación termodinámica:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{{III-11}}$$

La constante de equilibrio K según la termodinámica estadística puede expresarse (89) como:

$$K = \frac{n_l}{n_h} = \frac{\sigma_l (I_l)^{1/2}}{\sigma_h (I_h)^{1/2}} \exp(-\Delta E_0/RT) \quad \text{{III-12}}$$

expresión en la que se ha supuesto que el cociente de las funciones de partición vibracional de las conformaciones en equilibrio es la unidad, quedando el término $(I)^{1/2}$ [notación abreviada de $(I_A I_B I_C)^{1/2}$] debido a la función de partición rotacional y siendo σ_h y σ_l el grado de degeneración (número de formas equivalentes) de las conformaciones correspondientes a cada una de las bandas del doblete.

Sustituyendo {III-12} en {III-11}:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{\sigma_l}{\sigma_h} - RT \ln \frac{(I_l)^{1/2}}{(I_h)^{1/2}} + \Delta E_0, \quad \text{{III-13}}$$

El cálculo de ΔG a partir de esta expresión es posible si se tiene en cuenta que $\Delta E_0 \approx \Delta H$ y se usan valores ade-

cuados de los parámetros moleculares σ_l , σ_h , I_l e I_h .

En cuanto a I_l e I_h , pueden obtenerse directamente de la bibliografía (113), suponiendo ángulos y distancias de enlace razonables y un ángulo diedro de 120° en los isómeros "gauche", Figura 29 (ejemplo conformación II).

En principio cabe pensar en seis tipos de rotámeros en los halo y dihaloacetatos, véase Figura 29. Según esto, consideraremos que los valores de σ_l y σ_h pueden guardar las siguientes relaciones:

$$\sigma_l = 2\sigma_h, \quad 2\sigma_l = \sigma_h \quad \text{o bien} \quad \sigma_l = \sigma_h$$

Hemos calculado ΔG teniendo en cuenta estas tres posibilidades. Los valores de ΔG así obtenidos los representaremos por ΔG_{calc} , indicando que en su cálculo intervienen algunos parámetros moleculares.

Por otro lado, es posible estimar el cociente n_l/n_h a partir de datos espectrales (89,90), según se verá en el Capítulo V, y en consecuencia también podemos estimar ΔG :

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln \frac{n_l}{n_h} \quad \{\text{III-14}\}$$

El valor de la energía libre determinada así a partir de datos del espectro lo representaremos por ΔG_{obs} . Comparando los valores de ΔG_{calc} con los de ΔG_{obs} se pueden asignar las posibles conformaciones de halo y dihaloacetatos de etilo a cada una de las bandas del doblete carbonílico, como veremos en el Capítulo V de la presente Memoria.

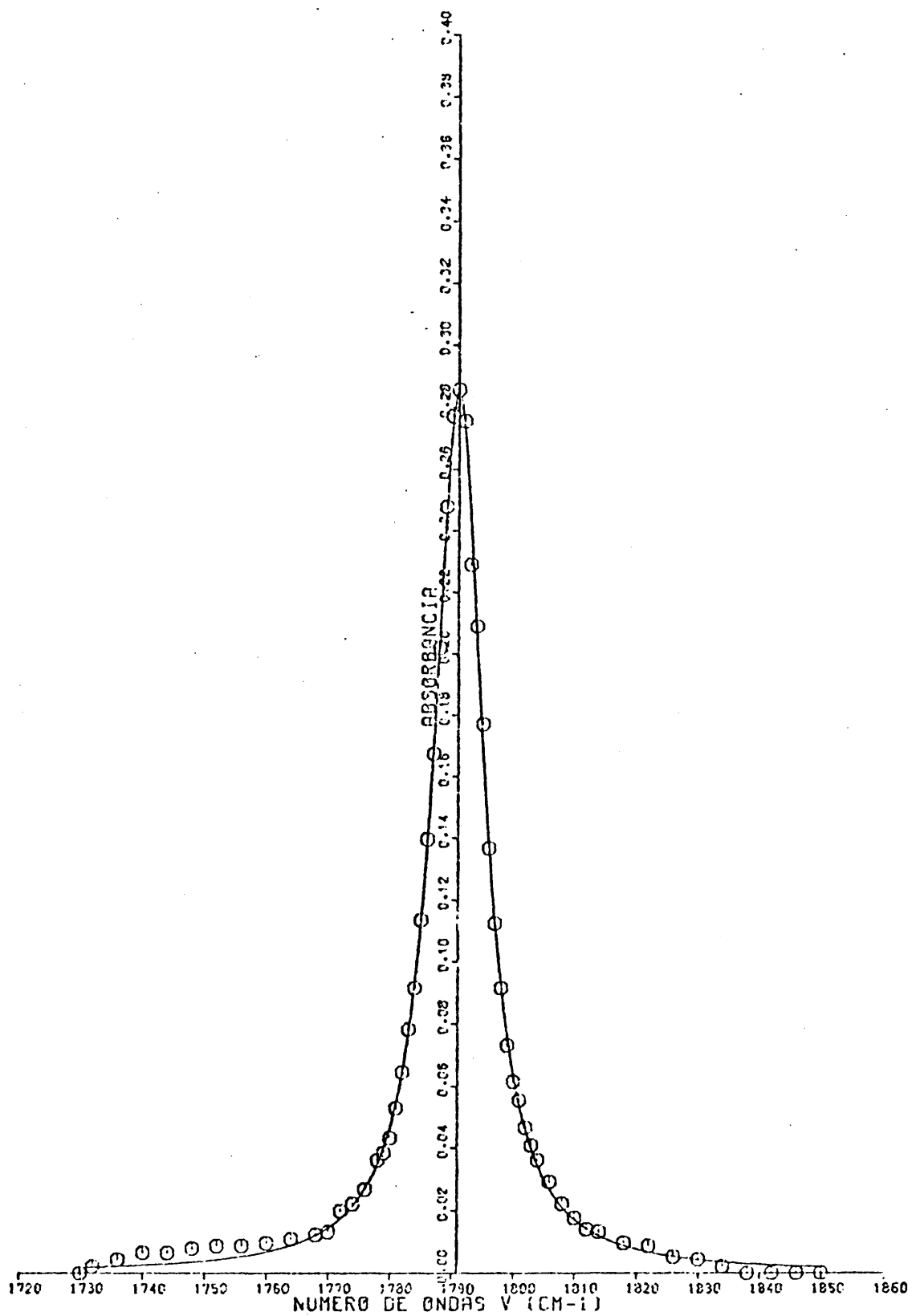
IV. RESULTADOS OBTENIDOS

A. INTENSIDADES ABSOLUTAS

A continuación se reseñan los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos de la serie de haloésteres estudiada, siguiendo el método de medida descrito en el Capítulo I aplicado gráficamente y mediante el programa IRBAND.

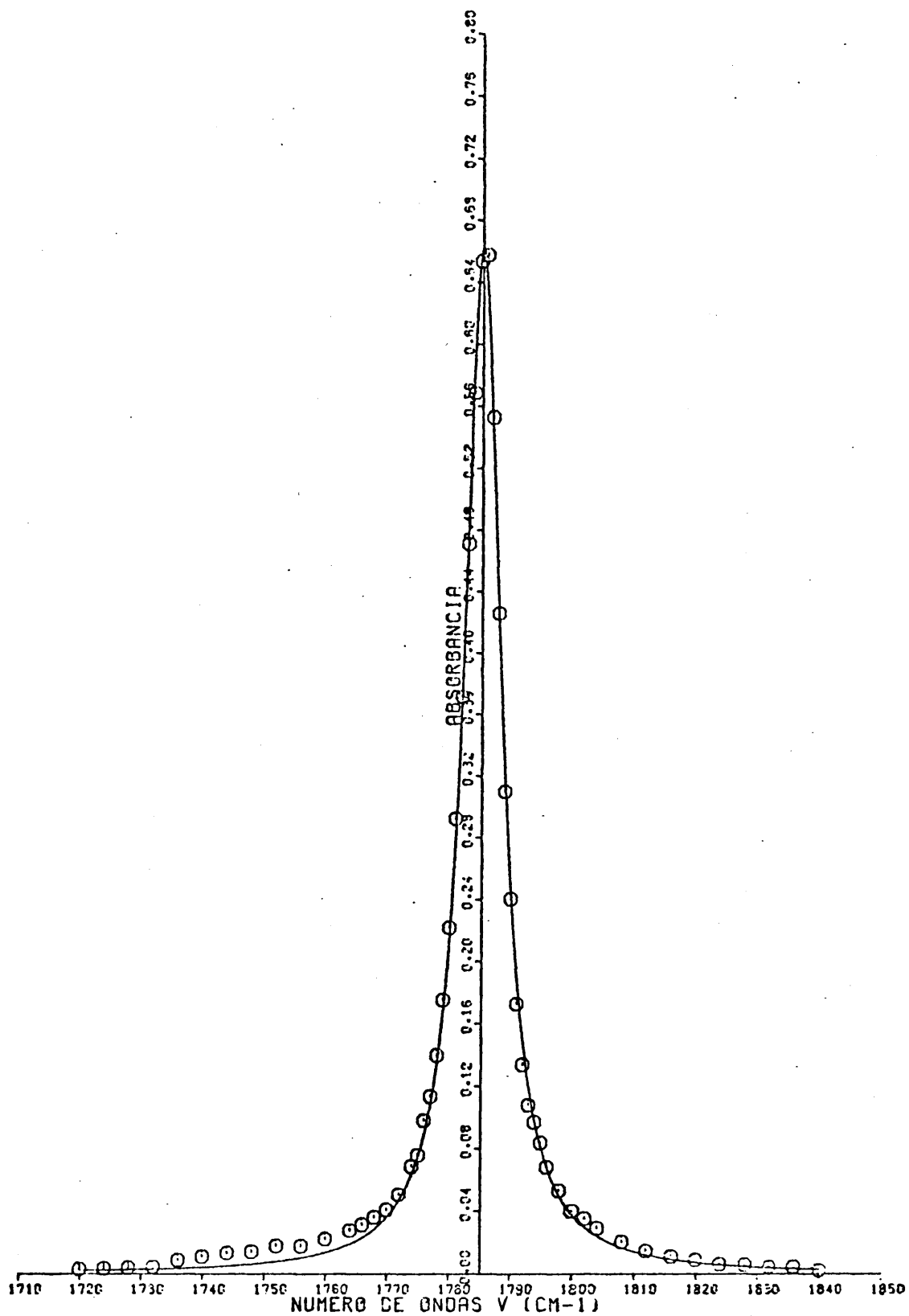
Como ejemplo de los ajustes de las funciones de distribución al perfil de la banda carbonílica, que realiza el programa IRBAND, pueden verse las Figuras 5, 6, 7, 8 y 9 realizadas directamente por el programa mediante el trazador de curvas CALCOMP del Centro de Cálculo de la J.E.N. En estas gráficas se representan bandas con absorbancias en el máximo bastante diferentes, así como los casos de mayor y menor solapamiento de las bandas del doblete carbonílico. Las lecturas puntuales en el espectro se representan mediante círculos y la función ajustada mediante una línea continua. En el caso de desdoblamiento, además de la envolvente, se representa cada una de las funciones de distribución componentes del doblete, que sumadas dan la envolvente general. Las condiciones en las que se han realizado los espectros de estas figuras son:

Figura	Ester	Disolvente	c (moles/l)	l (μm)
5	CF ₃ -COOEt	Ciclohexano	0,008	408
6	CClF ₂ -COOEt	Ciclohexano	0,015	408
7	CF ₂ H-COOEt	Cl ₄ C	0,026	408
8	CF ₂ H-COOEt	Cl ₄ C	0,026	616
9	CFH ₂ -COOEt	Cl ₄ C	0,021	616



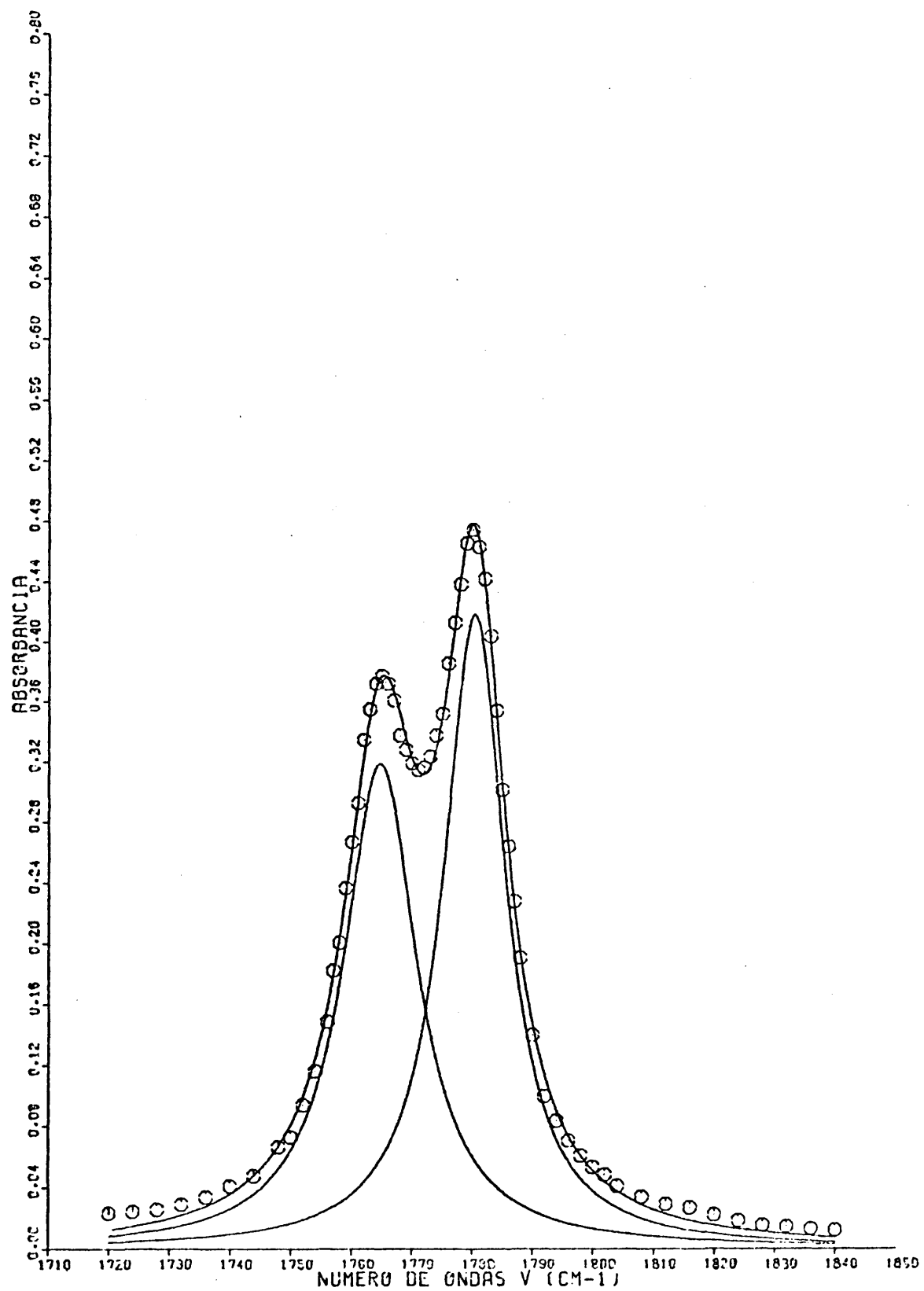
AJUSTE PARA EL ESPECTRO NUM. 2

Fig. 5



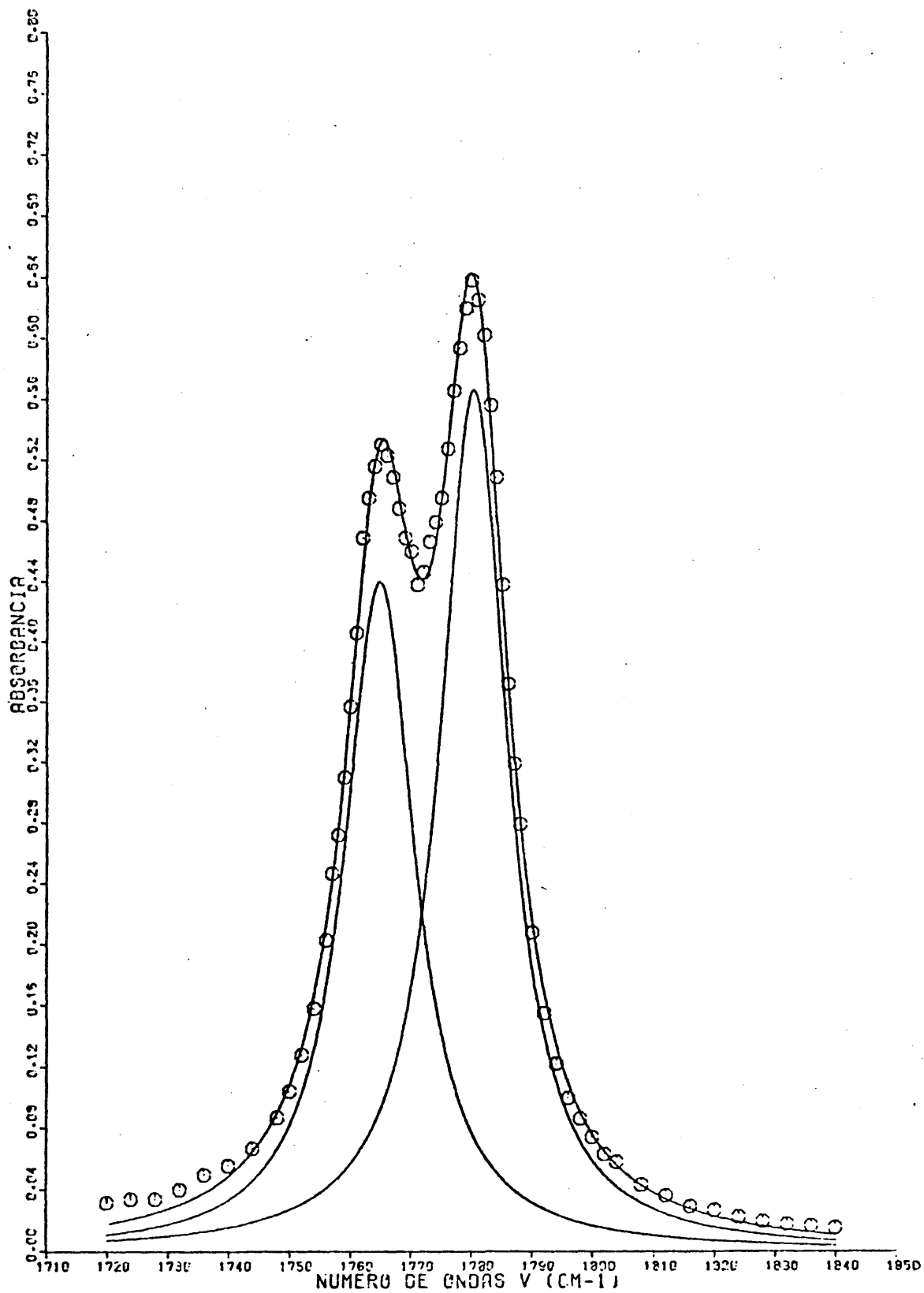
AJUSTE PARA EL ESPECTRO NUM. 5

Fig. 6



AJUSTE PARA EL ESPECTRO NUM. 5

Fig. 7



AJUSTE PARA EL ESPECTRO NUM. 9

Fig. 8

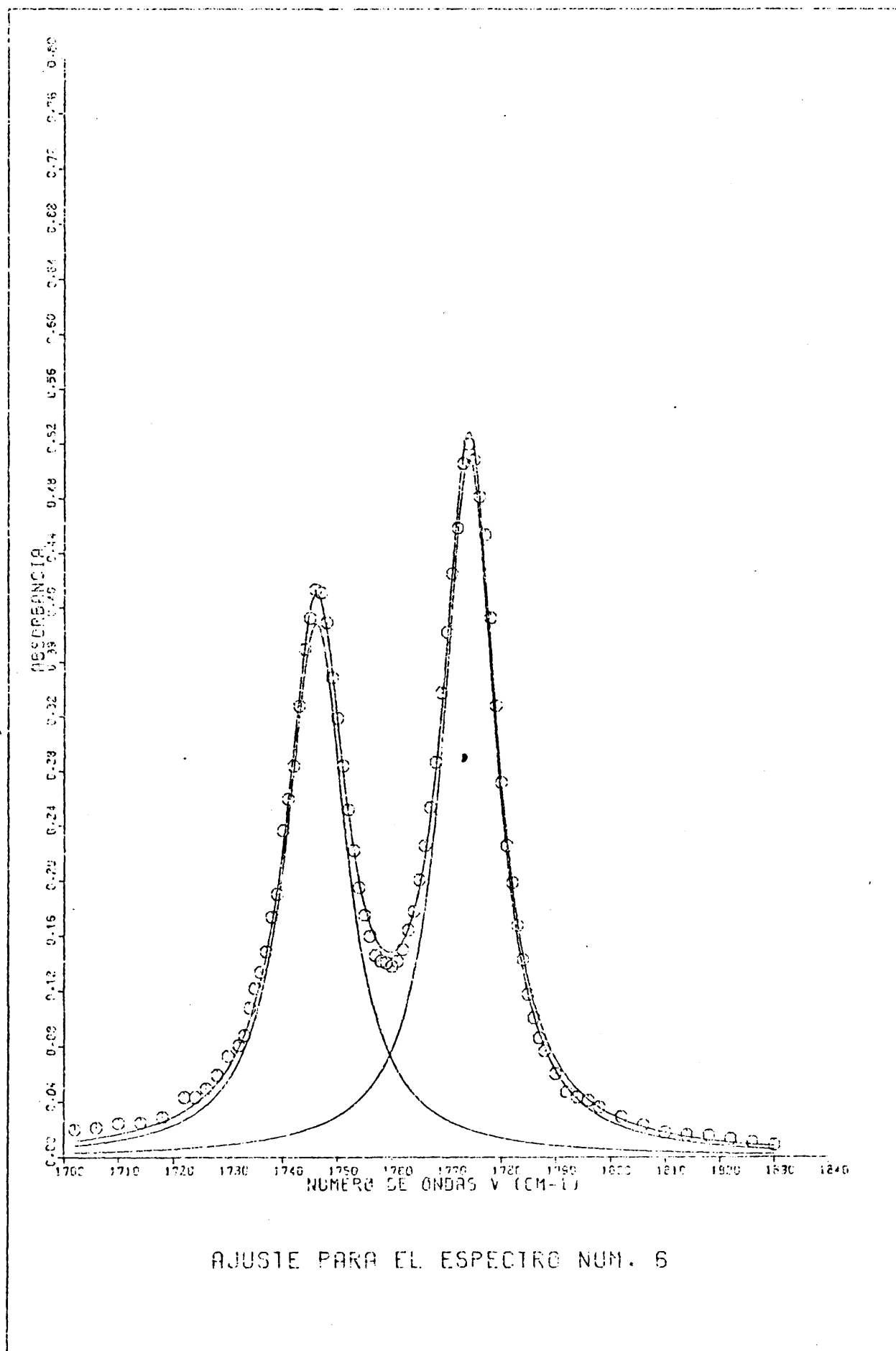


Fig. 9

A continuación se indican los resultados obtenidos para cada uno de los haloésteres estudiados en cada disolvente.

En primer lugar se describen completamente las medidas realizadas para el fluoroacetato de etilo en ciclohexano, en los demás casos se han resumido los resultados para no alargar excesivamente esta Memoria.

En las tablas de los parámetros de las bandas ΔE_m y $\Delta \nu_{1/2}$, se dan los valores obtenidos por el programa IRBAND; mientras que en las tablas de intensidades integradas aparentes y absolutas se pueden contrastar los valores obtenidos por IRBAND y el método gráfico.

En los resultados de intensidades por el método gráfico se incluyen los valores proporcionados por el planímetro para un intervalo de integración de 120 cm^{-1} (intervalo máximo de barrido en la escala empleada, que viene fijado por los límites de la carta en que se registra el espectro), así como con un intervalo de seis anchuras medias ($6\Delta \nu_{1/2}$), tres a cada lado del máximo de absorción, que es el intervalo estándar en nuestro laboratorio. Cuando la banda se desdobra, se consideran tres anchuras medias de cada componente a ambos lados de su máximo. También se dan los valores de la intensidad con la corrección de alas, que como ya hemos dicho para un intervalo de integración de seis anchuras medias es del 5 %.

Entre los resultados de IRBAND, para cada banda, se incluye su porcentaje de carácter de Cauchy (P_C), según las expresiones {II-5} y {II-11}.

En los casos de desdoblamiento de la banda carbonílica, el programa IRBAND realiza las regresiones lineales de los parámetros aparentes de la banda total B' y B, frente a la absorbancia, $\log(T_0/T)_m$, en cada uno de los máximos de la banda. Para las bandas estudiadas hemos observado que los resultados obtenidos con uno u otro máximo eran prácticamente iguales, en especial en el cálculo de la intensidad absoluta de la banda total; no obstante, el coeficiente de correlación es ligeramente más alto si se usa el máximo de mayor absorbancia. Por lo tanto, en los resultados y representaciones gráficas de estas regresiones, que se dan a continuación, se utiliza la absorbancia en el máximo más intenso del doblete.

Resultados de IRBAND para el fluoroacetato de etilo en ciclohexano:

TABLA I-a

Fluoroacetato de etilo en ciclohexano.

Componente del doblete carbonílico a 1750 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$\log(T_0/T)_m$	E_m^a ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Delta\nu_{1/2}^a$ (cm^{-1})	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$P_C(\%)$
0,401	0,142	355	10,6	13,8	100,0
0,934	0,296	317	11,7	13,4	100,0
1,142	0,372	326	11,2	13,2	100,0
1,297	0,410	316	11,3	12,9	100,0
1,724	0,509	295	11,6	12,3	100,0
1,958	0,554	283	11,5	11,8	100,0

TABLA I-b

Fluoroacetato de etilo en ciclohexano.

Componente del doblete carbonílico a 1779 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ (mol·l ⁻¹ ·cm)	$\log(T_0/T)$	E^a (mol ⁻¹ ·l·cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{1/2}^a$ (cm ⁻¹)	$B \cdot 10^{-3}$ (mol ⁻¹ ·l·cm ⁻²)	$P_C(\%)$
0,401	0,195	486	9,8	17,2	100,0
0,934	0,414	443	10,5	16,8	100,0
1,142	0,518	454	9,8	16,1	100,0
1,297	0,566	437	10,3	16,2	100,0
1,724	0,676	392	10,5	14,9	100,0
1,958	0,722	369	11,1	14,8	100,0

a) Resultados de intensidades integradas aparentes de la banda total

TABLA I-c

Fluoroacetato de etilo en ciclohexano.

Doblete carbonílico (1750 y 1779 cm^{-1})

$c \cdot 10^3$ (mol·l ⁻¹ ·cm)	$B \cdot 10^{-3}$ (mol ⁻¹ ·l·cm ⁻²)			
	Programa IRBAND	Método gráfico		
		$(6\Delta\nu_{1/2})+5\%$	(120 cm^{-1})	$(6\Delta\nu_{1/2})$
0,401	31,0	31,2	31,2	29,7
0,934	30,2	29,5	29,1	28,1
1,142	29,4	29,1	28,9	27,7
1,297	29,1	28,9	28,5	27,5
1,724	27,3	26,7	26,5	25,4
1,958	26,6	26,2	25,9	24,9

TABLA I-d

Fluoroacetato de etilo en ciclohexano.

Intensidades absolutas del doblete carbonílico (1750 y 1779 cm^{-1})

$A \cdot 10^{-3} \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)}$

Método	Componente a 1750 cm^{-1}	Componente a 1779 cm^{-1}	Banda total
Programa IRBAND	14,7±0,3	18,5±0,4	33,1±0,6
Método gráfico ($6\Delta\nu_{1/2}$) + 5%	---	---	33,2±0,6
Método gráfico (120 cm^{-1})	---	---	33,1±0,5
Método gráfico ($6\Delta\nu_{1/2}$)	---	---	31,6±0,5

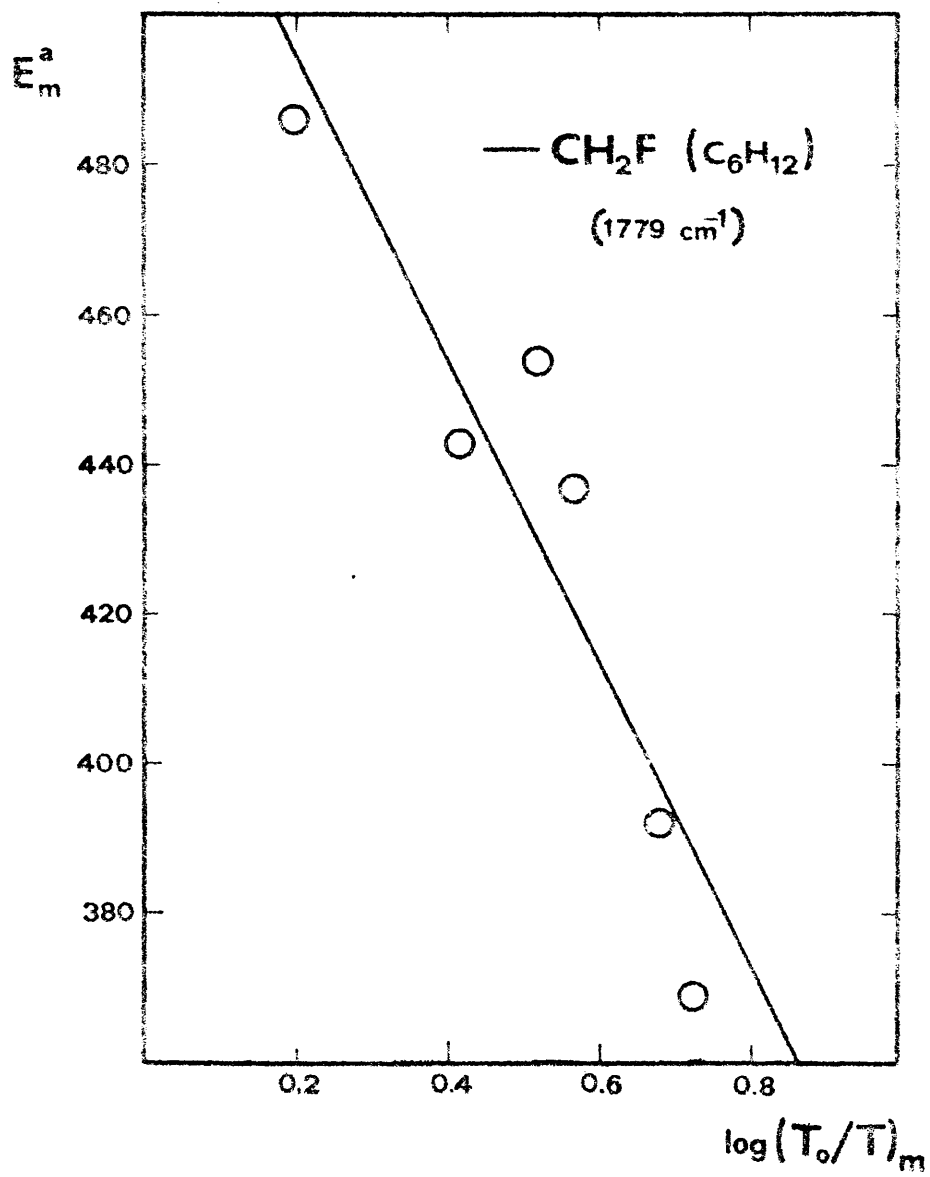


Fig. 10

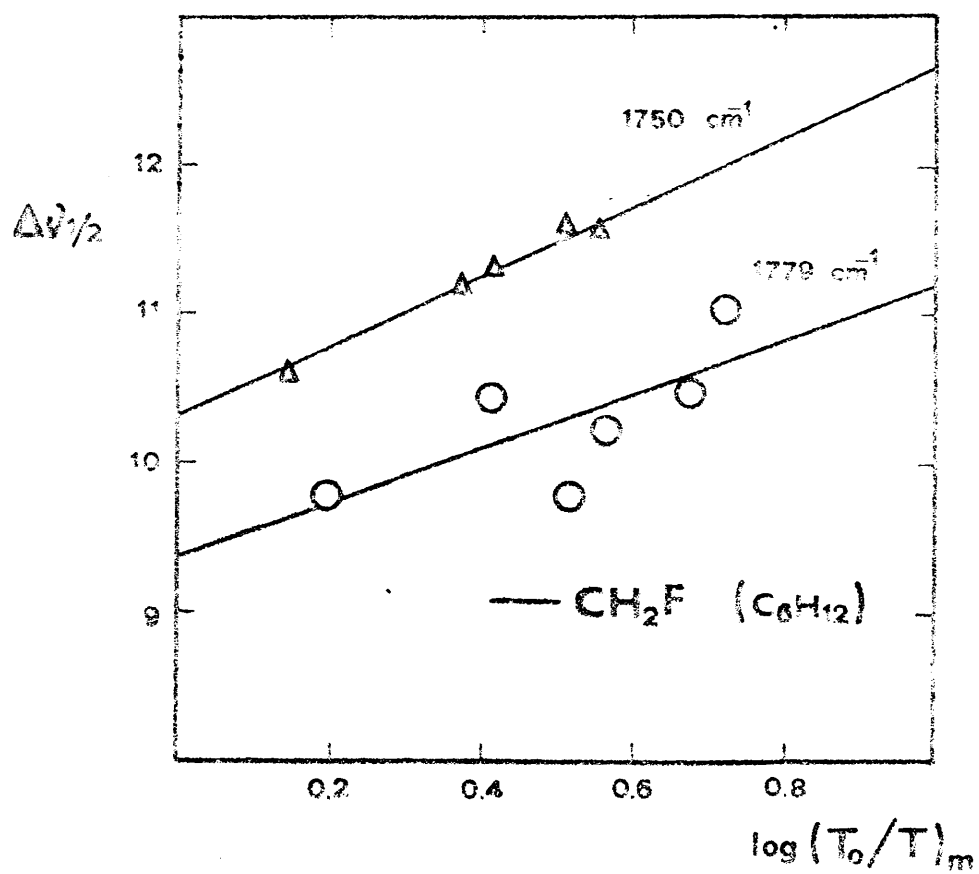
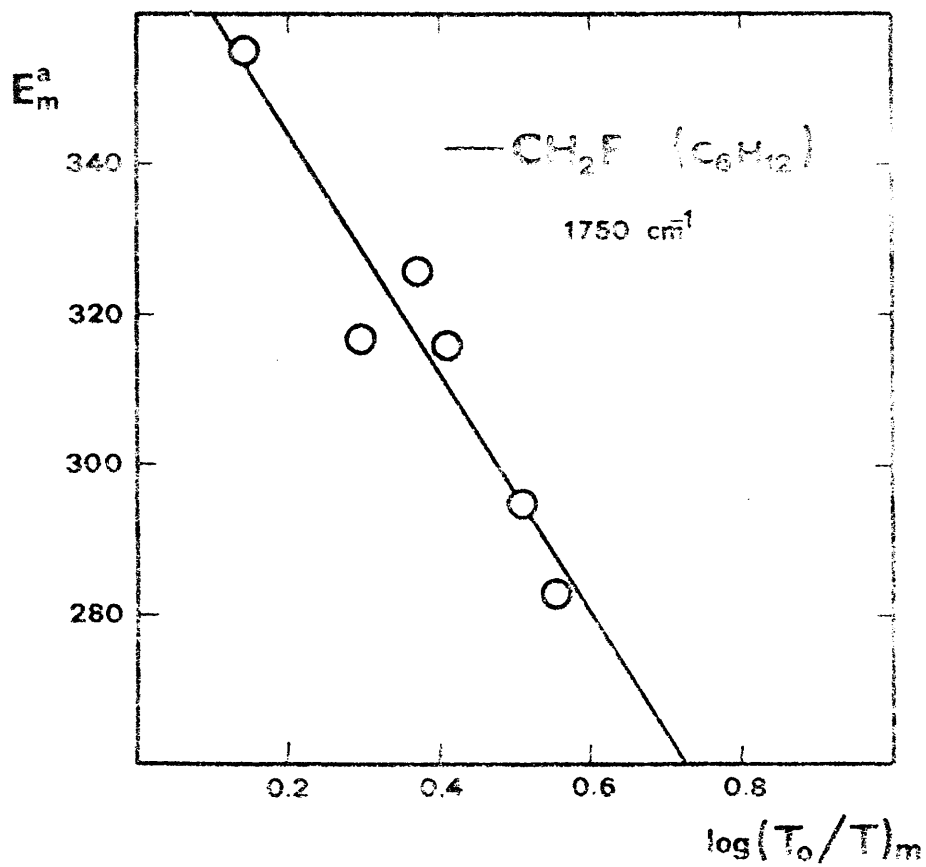


Fig. 11

B.

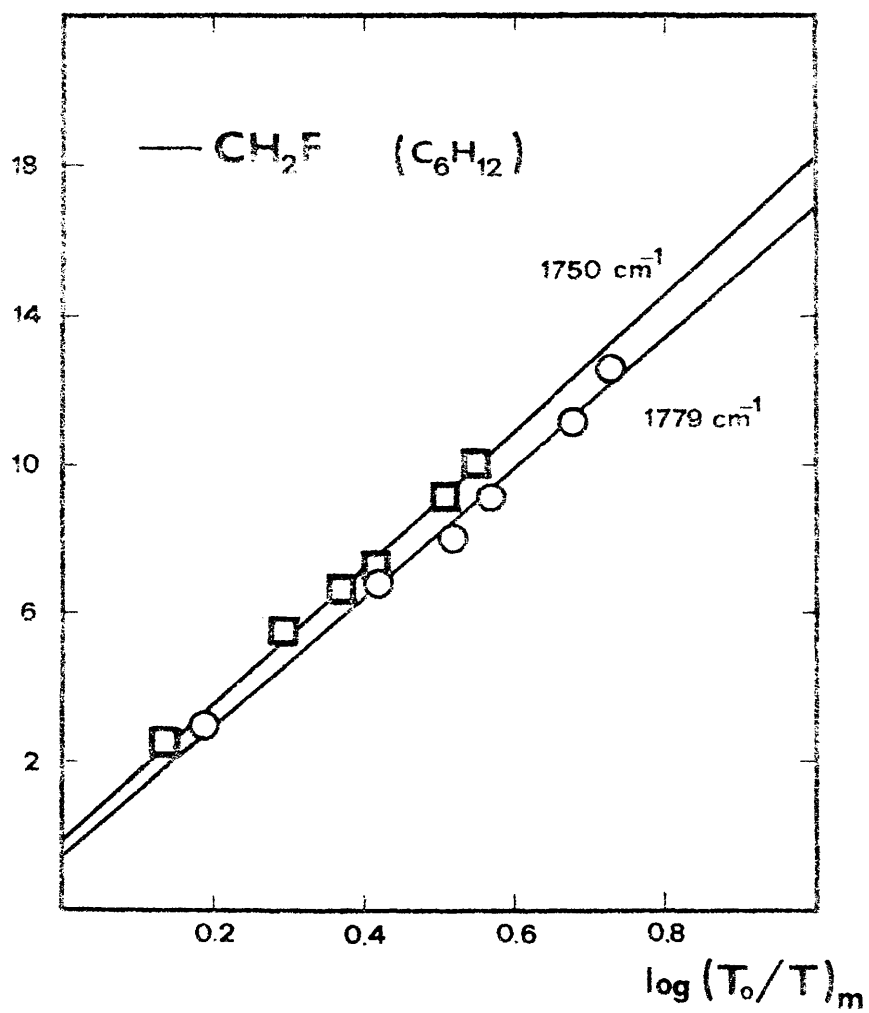


Fig. 12

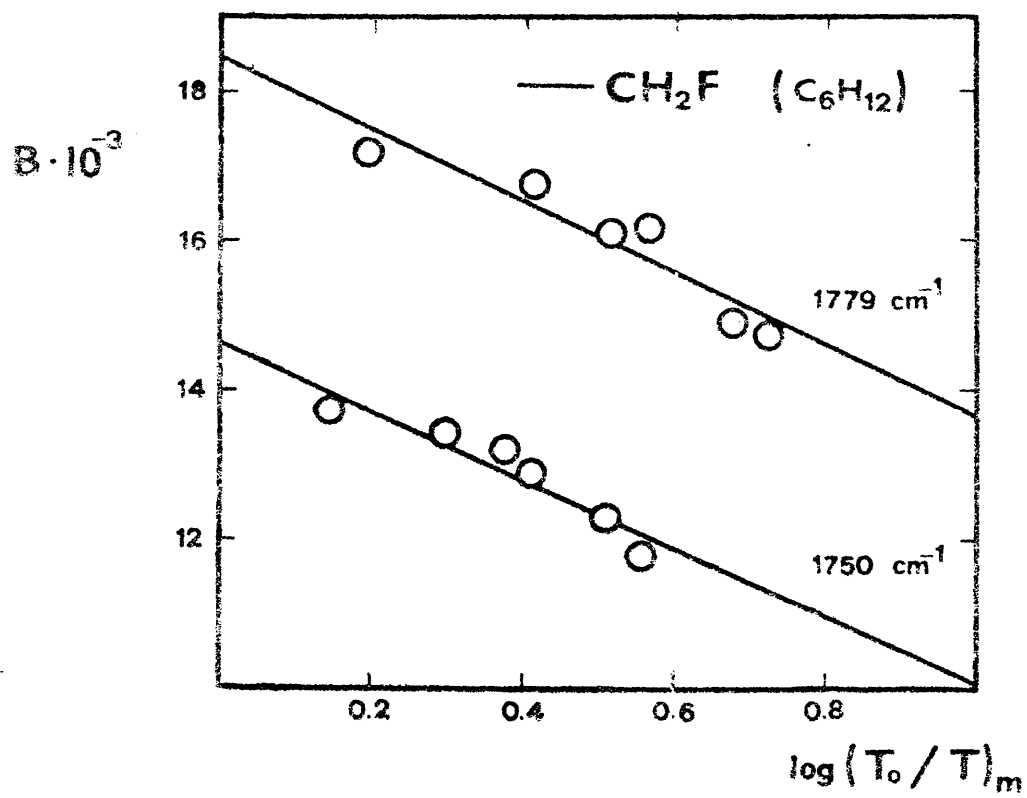
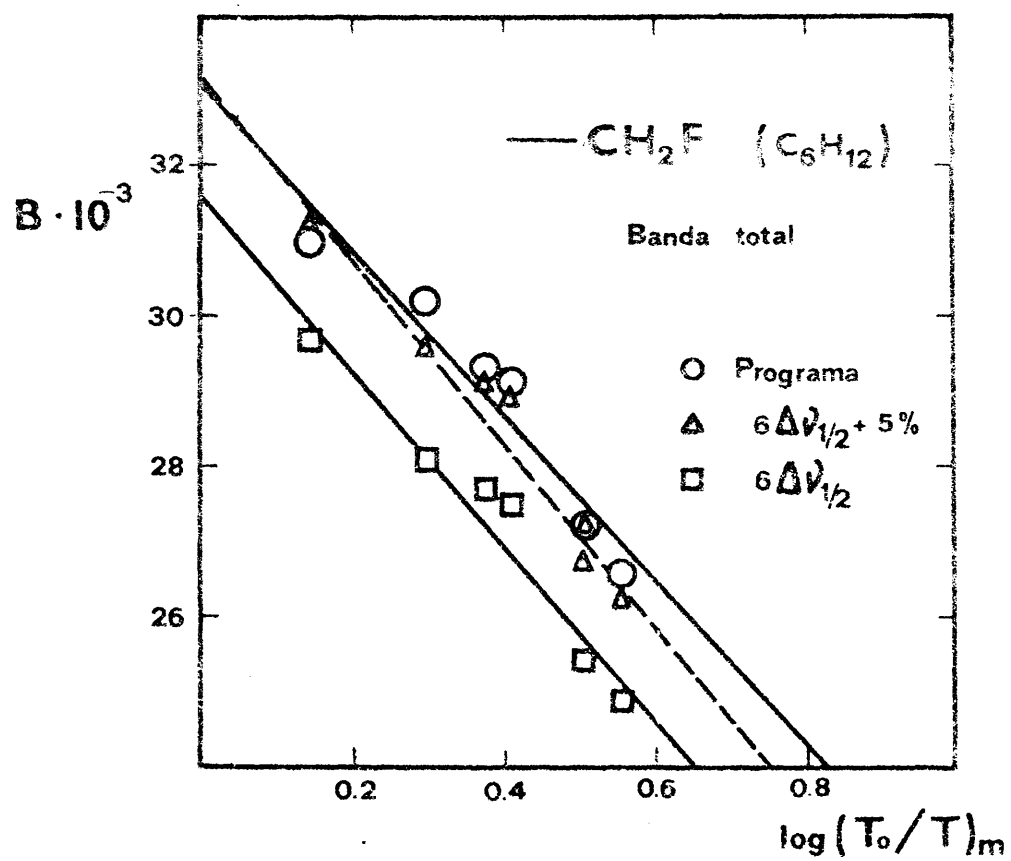


Fig. 13

TABLE II

Cálculo de los parámetros verdaderos de las componentes del doblete carbonílico en halo y dihaloacetatos de etilo (R-COOEt)

Grupo funcional R	Disolvente	Componente ν_m (cm^{-1})	Regresión lineal: $E_m^a - \log(\tau_o/\tau)$ E_m^a ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pte n	$\frac{a}{r^2}$	Regresión lineal: $\Delta\nu_{1/2}^d$ $\Delta\nu_{1/2}^d$ (cm^{-1})	pte n	$-\log(\tau_o/\tau)$ r^2		
CH ₂ F	ciclohexano	1750	376±10	-160±25	6	0,91	10,3±0,3	2,3±0,2	5	0,98
	"	1779	535±24	-204±44	6	0,85	9,4±0,5	1,8±0,8	6	0,53
	Cl ₄ C	1746	374±10	-102±28	9	0,65	12,8±0,2	1,2±0,6	9	0,32
	"	1774	467±15	-134±32	9	0,72	11,6±0,2	1,0±0,4	9	0,53
CHF ₂	ciclohexano	1767	335±8	-177±24	9	0,88	11,7±0,5	3,8±1,6	9	0,44
	"	1784	467±16	-197±36	9	0,81	11,8±0,3	1,5±0,7	9	0,39
	Cl ₄ C	1765	370±31	-205±31	8	0,88	13,1±0,6	3,0±1,9	8	0,30
	"	1780	500±16	-251±37	8	0,88	13,0±0,5	0,0±1,2	8	4-10
CH ₂ Cl	ciclohexano	1747	319±7	-107±16	8	0,88	17,1±0,4	2,2±0,9	8	0,45
	"	1771	287±18	-118±46	8	0,52	11,8±0,6	3,6±1,5	8	0,49
	Cl ₄ C	1742	332±12	-145±30	7	0,83	20,5±0,6	2,2±1,5	7	0,28
	"	1767	297±10	-138±27	7	0,84	14,0±0,4	1,7±0,9	7	0,38
CHCl ₂	ciclohexano	1753	727±34	-292±75	6	0,79	5,9±0,2	0,4±0,4	6	0,20
	"	1775	588±29	-285±73	6	0,77	6,5±0,2	1,9±0,7	6	0,66
	Cl ₄ C	1750	537±11	-200±21	8	0,94	8,8±0,2	1,4±0,4	8	0,69
	"	1771	482±8	-180±18	8	0,95	9,0±0,1	1,3±0,2	8	0,83

n=número de puntos de la regresión, pte.=pendiente de la recta, r^2 =cuadrado del coeficiente de correlación

TABLA III

Resultados de la regresión lineal de δ' frente a $\log(T_0/T)_m$ para las componentes de doblete carbonílico en halo y dihaloacetatos de etilo (R-COOEt)

Grupo funcional R	Disolvente	Componente ν_m (cm^{-1})	Ecuación ajustada: $\delta' = a_0 + a_1 \log(T_0/T)_m$			
			a_0	a_1	n	r^2
CH ₂ F	ciclohexano	1750	-0,19±0,15	18,5±0,4	6	0,998
"	"	1779	-0,60±0,48	17,5±0,9	6	0,990
"	Cl ₄ C	1746	-0,13±0,12	21,3±0,3	9	0,998
"	"	1774	-0,45±0,21	19,9±0,4	9	0,996
CHF ₂	ciclohexano	1767	-0,42±0,26	21,8±0,8	9	0,990
"	"	1784	-0,43±0,26	20,7±0,6	9	0,994
"	Cl ₄ C	1765	-0,21±0,26	23,0±0,8	8	0,993
"	"	1780	-0,09±0,36	20,7±0,8	8	0,990
CH ₂ Cl	ciclohexano	1747	-1,33±0,94	29,8±2,1	8	0,971
"	"	1771	-0,40±0,23	20,9±0,6	8	0,995
"	Cl ₄ C	1742	-0,58±0,50	32,1±1,2	7	0,993
"	"	1767	-0,73±0,69	24,1±1,8	7	0,971
CHCl ₂	ciclohexano	1753	-0,13±0,11	9,9±0,3	6	0,997
"	"	1775	-0,37±0,11	1,2±0,3	6	0,997
"	Cl ₄ C	1750	-0,29±0,19	15,4±0,4	8	0,997
"	"	1771	-0,39±0,10	16,0±0,2	8	0,999

a) Fluoroacetato de etilo (continuación)

TABLA IV

Fluoroacetato de etilo en tetracloruro de carbono.

Doblete carbonílico (1746 y 1774 cm^{-1})

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)				$P_c(\%)$	
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)+5% (120 cm^{-1}) ($6\Delta v_{1/2}$)			1746 cm^{-1}	1774 cm^{-1}
0,436	34,8	35,0	34,2	33,3	100,0	100,0
0,537	33,1	33,4	32,9	31,8	100,0	100,0
0,658	32,5	32,9	32,2	31,3	100,0	100,0
0,859	33,9	33,5	32,7	31,9	100,0	100,0
1,057	33,5	33,7	33,1	32,1	100,0	100,0
1,297	31,1	30,7	30,0	29,2	100,0	100,0
1,391	32,1	32,3	31,6	30,8	100,0	100,0
1,712	31,9	32,2	31,6	30,6	100,0	100,0
2,100	29,2	29,0	28,0	27,6	100,0	100,0

TABLA V

Fluoroacetato de etilo en tetracloruro de carbono.

Intensidades absolutas del doblete carbonílico

(1746 y 1774 cm^{-1}), $A \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Método	Componente a 1746 cm^{-1}	Componente a 1774 cm^{-1}	Banda total
Programa IRBAND	16,1 \pm 0,6	19,4 \pm 0,5	35,5 \pm 0,8
Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)+5%	---	---	35,8 \pm 0,9
Método gráfico (120 cm^{-1})	---	---	35,2 \pm 1,0
Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)	---	---	34,0 \pm 0,9

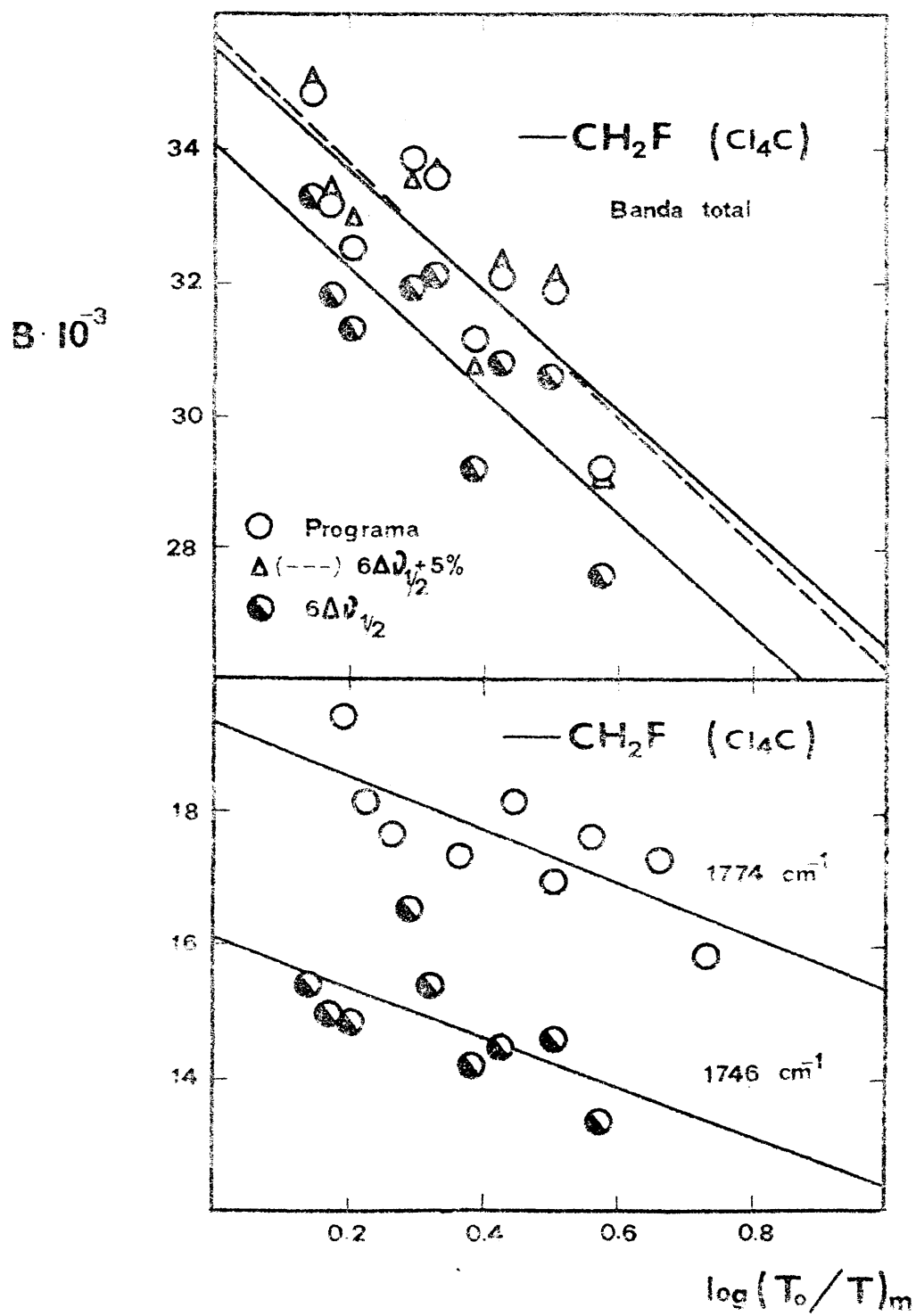


Fig. 14

b) Difluoroacetato de etilo

TABLA VI

Difluoroacetato de etilo en ciclohexano.
Doblete carbonílico (1767 y 1784 cm^{-1})

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)				$P_c(\%)$	
	Programa	Método gráfico				
	IRBAND	$(6\Delta\nu_{1/2})+5\%$	(120 cm^{-1})	$(6\Delta\nu_{1/2})$	1767 cm^{-1}	1784 cm^{-1}
0,526	32,4	31,9	31,3	30,4	100,0	100,0
0,647	32,5	32,1	31,6	30,6	100,0	100,0
0,794	30,2	29,5	29,0	28,1	100,0	100,0
0,986	31,1	30,0	29,3	28,6	100,0	100,0
1,169	30,2	29,3	28,9	27,9	100,0	100,0
1,213	30,6	29,9	29,7	28,5	100,0	100,0
1,439	29,2	28,5	28,0	27,1	100,0	100,0
1,489	29,5	28,5	28,2	27,2	100,0	100,0
1,766	28,1	27,5	27,1	26,2	100,0	100,0

TABLA VII

Difluoroacetato de etilo en ciclohexano.
Intensidades absolutas del doblete carbonílico
(1767 y 1784 cm^{-1}) $A \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Método	Componente a 1767 cm^{-1}	Componente a 1784 cm^{-1}	Banda total
Programa IRBAND	14,4 \pm 0,7	20,1 \pm 0,8	34,5 \pm 0,7
Método gráfico ($6\Delta\nu_{1/2}$)+5%	---	---	34,1 \pm 0,8
Método gráfico (120 cm^{-1})	---	---	33,4 \pm 0,8
Método gráfico ($6\Delta\nu_{1/2}$)	---	---	32,5 \pm 0,7

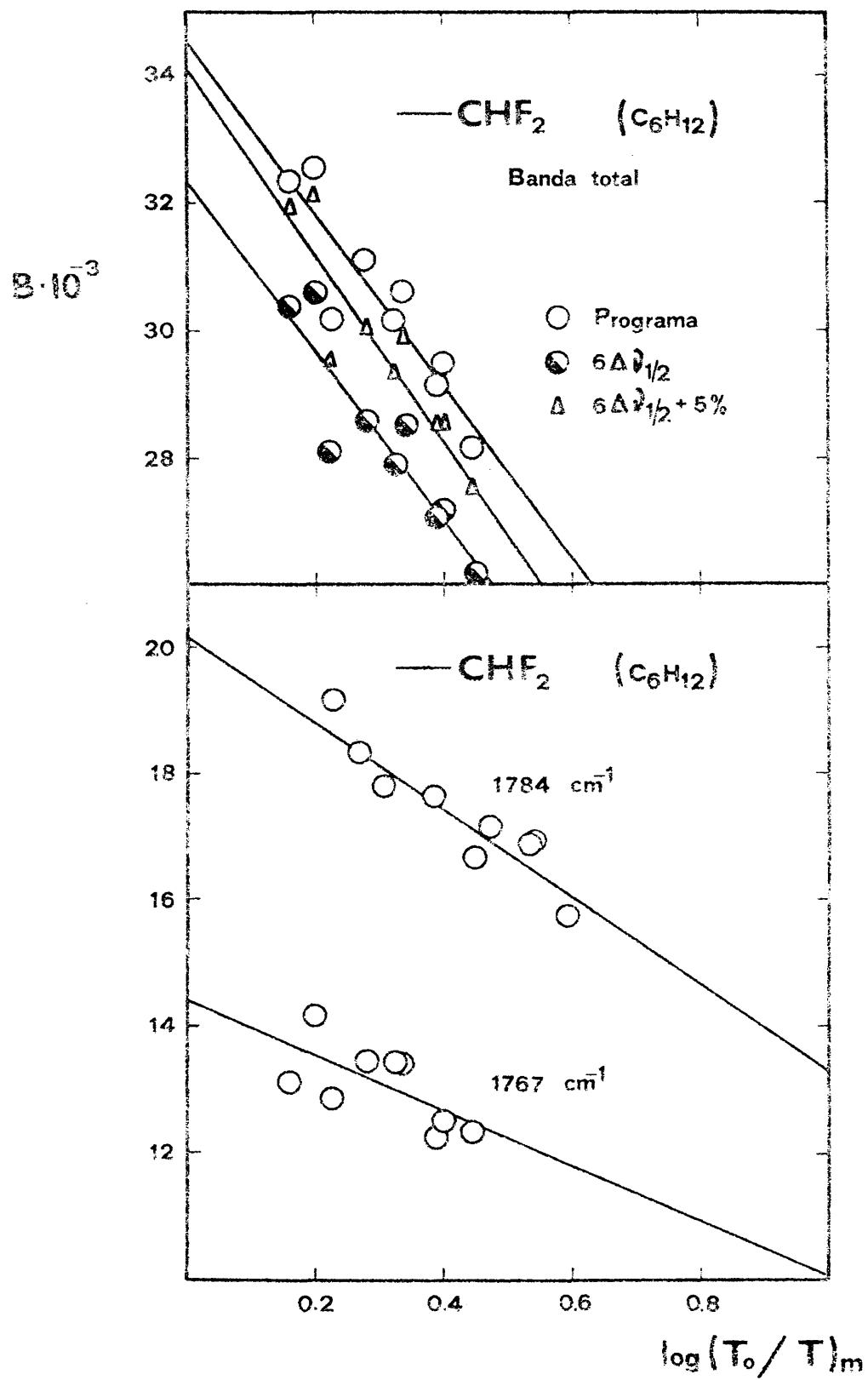


Fig. 15

TABLA VIII

Difluoroacetato de etilo en tetracloruro de carbono.
Doblete carbonílico (1765 y 1780 cm^{-1})

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)				P_c (%)	
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$) + 5% (120 cm^{-1}) ($6\Delta v_{1/2}$)			1765 cm^{-1}	1780 cm^{-1}
0,473	38,1	37,0	36,8	35,3	100,0	100,0
0,582	37,0	35,9	35,2	34,2	100,0	100,0
0,985	34,2	33,0	32,4	31,4	100,0	100,0
1,047	34,2	33,1	32,4	31,6	100,0	100,0
1,212	33,5	32,4	31,6	30,8	100,0	100,0
1,288	33,3	32,3	31,5	30,8	100,0	100,0
1,487	31,5	30,3	29,6	28,9	100,0	100,0
1,580	31,7	30,2	29,5	28,7	100,0	100,0

TABLA IX

Difluoroacetato de etilo en tetracloruro de carbono.
Intensidades absolutas del doblete carbonílico
(1765 y 1780 cm^{-1}), $A \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Método	Componente a 1765 cm^{-1}	Componente a 1780 cm^{-1}	Banda total
Programa IRBAND	17,8 \pm 0,5	23,8 \pm 0,7	41,4 \pm 0,6
Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$) + 5%	---	---	40,5 \pm 0,7
Método gráfico (120 cm^{-1})	---	---	40,2 \pm 0,7
Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)	---	---	38,6 \pm 0,6

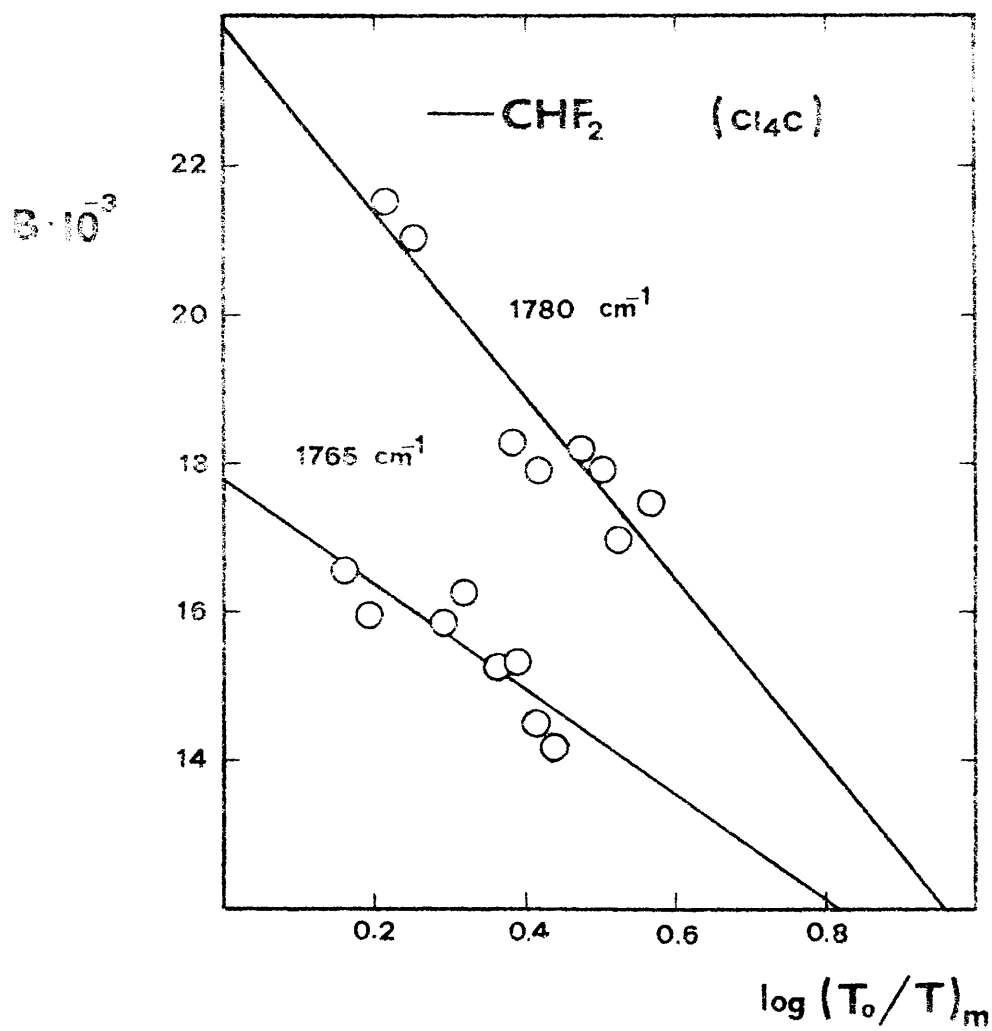


Fig. 16

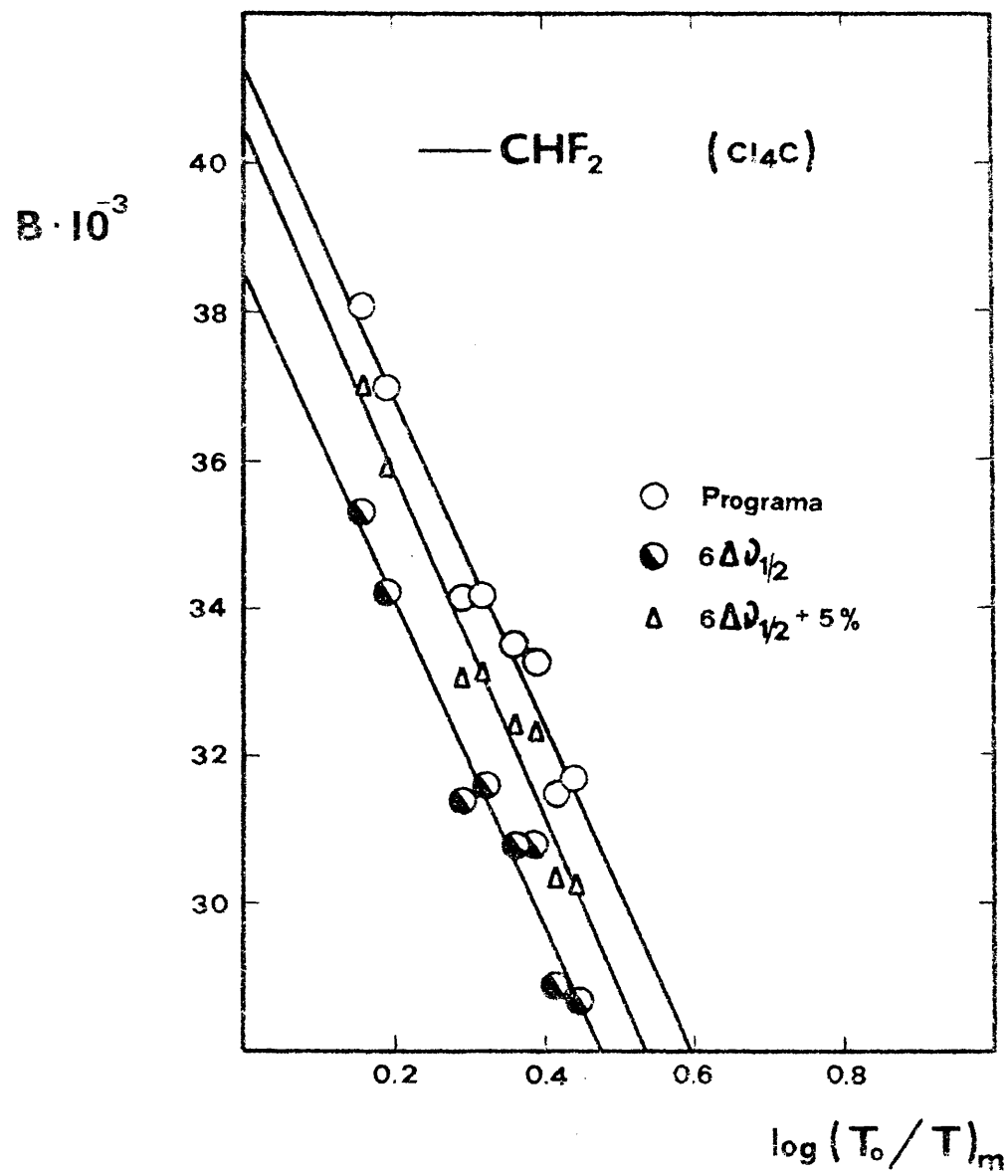


Fig. 17

c) Cloroacetato de etilo

TABLA X

Cloroacetato de etilo en ciclohexano
Doblete carbonílico (1747 y 1771 cm^{-1})

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)				P_c (%)	
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)+5% (120 cm^{-1}) ($6\Delta v_{1/2}$)			1747 cm^{-1}	1771 cm^{-1}
0,627	28,7	28,1	26,9	26,7	94,2	83,2
0,904	28,4	27,9	26,7	26,6	82,1	91,4
1,245	28,9	28,1	26,9	26,8	82,7	99,5
1,499	27,1	26,7	25,5	25,4	83,2	91,8
1,746	28,0	27,5	26,4	26,2	84,9	95,8
1,879	26,7	26,3	25,1	25,0	86,0	100,0
2,263	25,5	25,0	24,0	23,8	88,2	84,9
2,636	26,6	25,2	24,1	24,0	99,9	81,8

TABLA XI

Cloroacetato de etilo en ciclohexano.
Intensidades absolutas del doblete carbonílico
(1747 y 1771 cm^{-1}), $A \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Método	Componente a 1747 cm^{-1}	Componente a 1771 cm^{-1}	Banda total
Programa IRBAND	18,0 \pm 0,9	11,8 \pm 1,1	30,0 \pm 0,8
Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)+5%	---	---	29,8 \pm 0,7
Método gráfico (120 cm^{-1})	---	---	28,5 \pm 0,7
Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)	---	---	28,4 \pm 0,7

TABLA XII

Cloroacetato de etilo en tetracloruro de carbono
Doblete carbonílico (1742 y 1767 cm^{-1})

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)				P_c (%)	
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta\nu_{1/2}$)+5% (120 cm^{-1}) ($6\Delta\nu_{1/2}$)			1742 cm^{-1}	1767 cm^{-1}
0,663	33,4	32,6	31,1	31,0	81,8	80,4
0,801	33,1	29,2	27,9	27,8	74,8	79,0
0,985	33,2	32,3	31,0	30,7	77,8	100,0
1,369	32,0	30,1	28,7	28,6	75,5	78,7
1,684	31,7	30,6	29,3	29,1	78,8	100,0
2,067	30,2	28,3	27,0	26,9	74,6	77,7
2,646	28,2	26,5	25,4	25,2	75,1	99,9

TABLA XIII

Cloroacetato de etilo en tetracloruro de carbono
Intensidades absolutas del doblete carbonílico
(1742 y 1767 cm^{-1}), $A \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Método	Componente a 1742 cm^{-1}	Componente a 1767 cm^{-1}	Banda total
Programa IRBAND	22,4 \pm 0,8	13,7 \pm 0,8	36,1 \pm 0,7
Método gráfico ($6\Delta\nu_{1/2}$)+5%	---	---	34,1 \pm 1,6
Método gráfico (120 cm^{-1})	---	---	32,6 \pm 1,5
Método gráfico ($6\Delta\nu_{1/2}$)	---	---	32,5 \pm 1,5

$E \cdot 10^{13}$

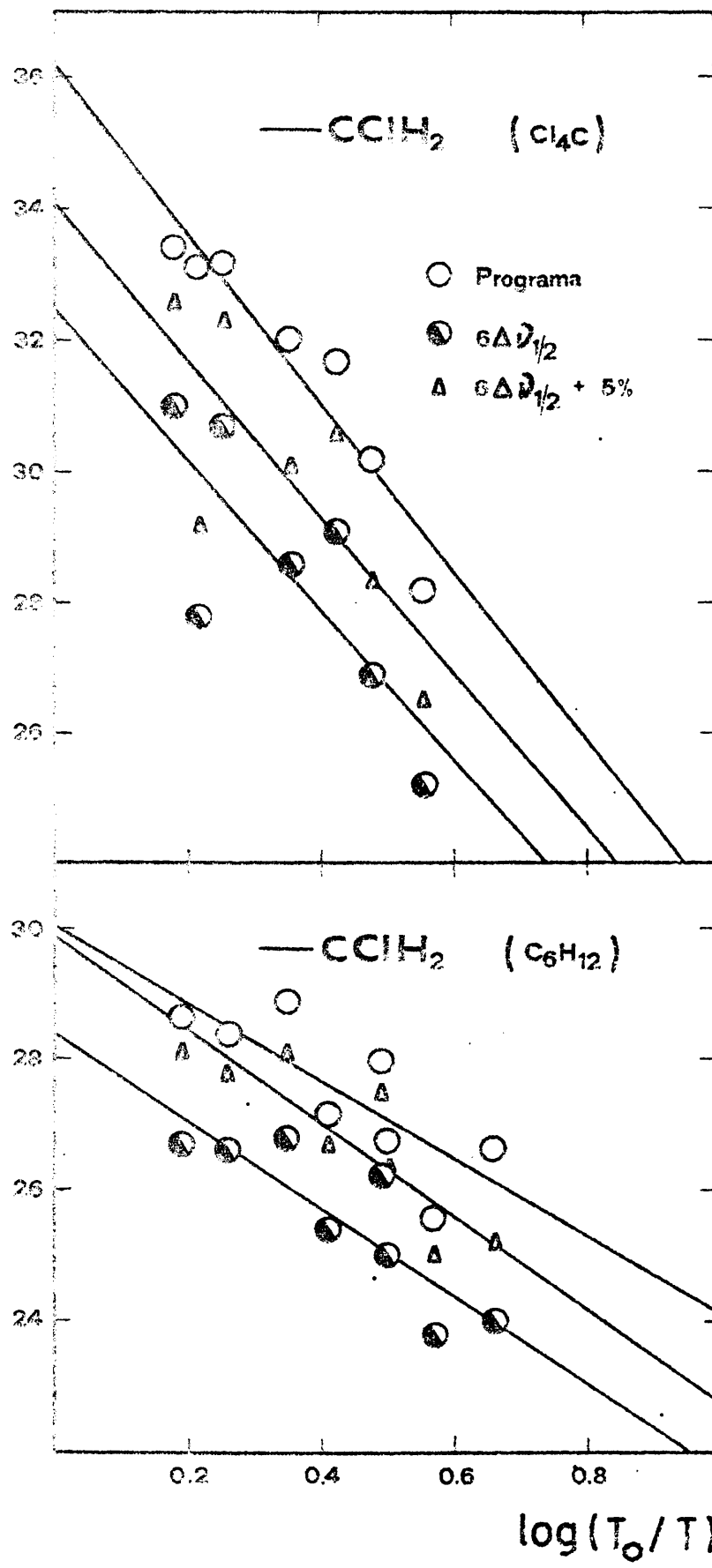


Fig. 18

d) Dicloroacetato de etilo

TABLA XIV

Dicloroacetato de etilo en ciclohexano
Doblete carbonílico (1753 y 1775 cm^{-1})

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)				$P_c(\%)$	
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta\nu_{1/2}$)+5% (120 cm^{-1}) ($6\Delta\nu_{1/2}$)			1753 cm^{-1}	1775 cm^{-1}
0,387	27,8	27,8	28,0	26,5	99,8	99,8
0,498	27,8	26,4	26,7	25,1	100,0	100,0
0,585	25,3	24,6	25,2	23,4	100,0	100,0
0,752	25,4	24,1	24,6	23,0	100,0	100,0
0,917	24,8	23,9	24,6	22,8	100,0	100,0
1,211	24,3	23,6	24,1	22,5	100,0	100,0

TABLA XV

Dicloroacetato de etilo en ciclohexano
Intensidades absolutas del doblete carbonílico
(1753 y 1775 cm^{-1}), $A \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Método	Componente a 1753 cm^{-1}	Componente a 1775 cm^{-1}	Banda total
Programa IRBAND	15,7 \pm 0,8	14,0 \pm 0,4	29,7 \pm 1,2
Método gráfico ($6\Delta\nu_{1/2}$)+5%	---	---	29,0 \pm 1,4
Método gráfico (120 cm^{-1})	---	---	29,2 \pm 1,2
Método gráfico ($6\Delta\nu_{1/2}$)	---	---	27,6 \pm 1,3

TABLA XVI

Dicloroacetato de etilo en tetracloruro de carbono
Doblete carbonílico (1750 y 1771 cm^{-1})

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)				$P_c(\%)$	
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)+5% (120 cm^{-1}) ($6\Delta v_{1/2}$)			1750 cm^{-1}	1771 cm^{-1}
0,594	30,7	28,9	28,2	27,6	100,0	100,0
0,731	30,2	28,5	27,9	27,1	100,0	100,0
0,897	29,3	27,9	27,6	26,5	100,0	100,0
1,028	29,5	28,0	27,7	26,7	100,0	100,0
1,265	28,4	27,2	27,0	25,9	100,0	100,0
1,427	27,8	26,7	26,3	25,4	100,0	100,0
1,553	27,5	26,0	25,8	24,8	100,0	100,0
1,751	26,6	25,8	25,6	24,5	94,0	100,0

TABLA XVII

Dicloroacetato de etilo en tetracloruro de carbono
Intensidades absolutas del doblete carbonílico
(1750 y 1771 cm^{-1}), $A \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Método	Componente a 1750 cm^{-1}	Componente a 1771 cm^{-1}	Banda total
Programa IRBAND	17,6 \pm 0,2	15,8 \pm 0,2	33,4 \pm 0,3
Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)+5%	---	---	31,1 \pm 0,3
Método gráfico (120 cm^{-1})	---	---	30,2 \pm 0,4
Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)	---	---	29,7 \pm 0,3

$E \cdot 10^{-3}$

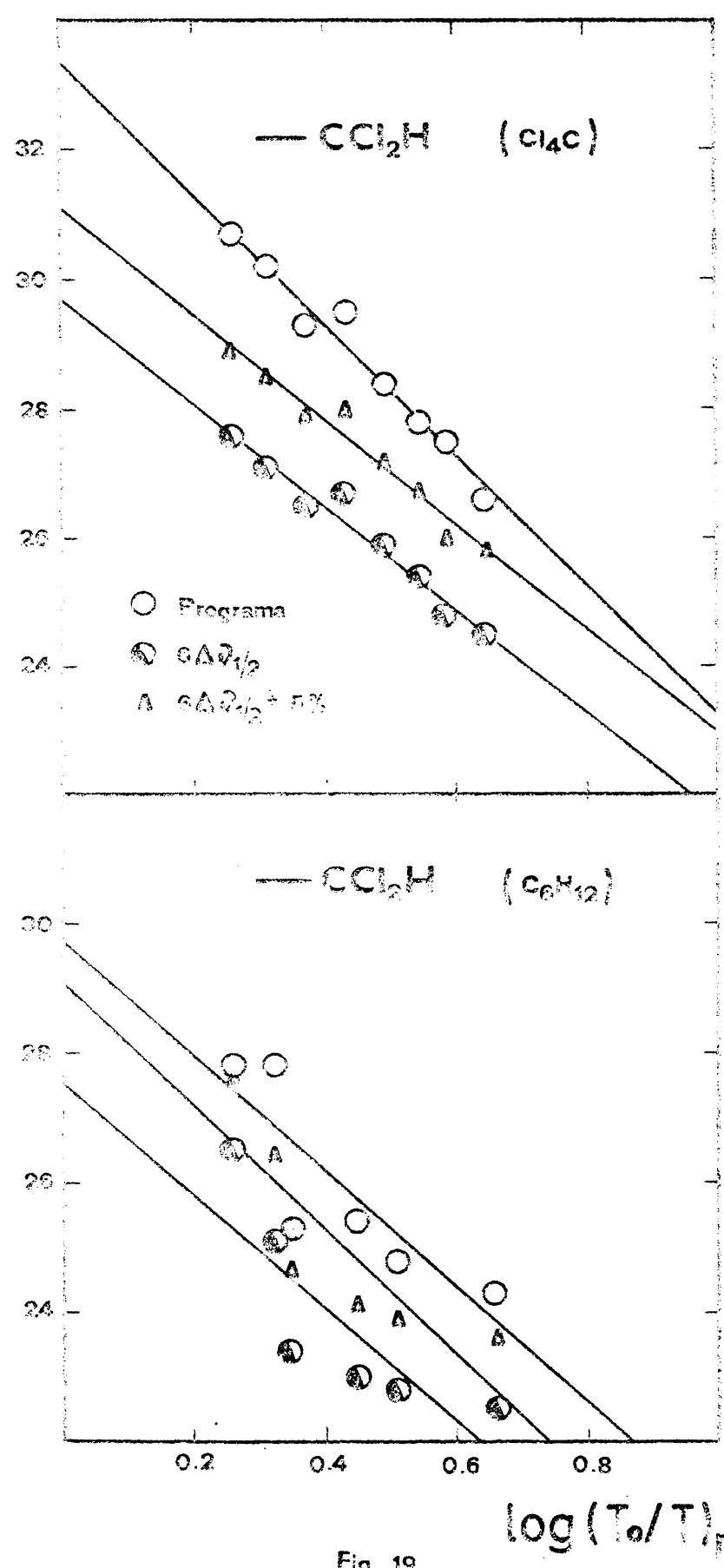


Fig. 19

e) Trifluoroacetato de etilo

TABLA XVIII

Trifluoroacetato de etilo en ciclohexano

Banda carbonílica a 1791 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$\log(T_0/T)_m$	E_m^a ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Delta v_{1/2}^a$ (cm^{-1})	$P_c(\%)$
0,277	0,241	871	9,5	100,0
0,331	0,285	860	9,6	99,9
0,419	0,313	748	10,3	100,0
0,500	0,405	808	10,1	99,9
0,680	0,528	776	10,3	100,0
0,853	0,606	711	10,5	100,0
1,027	0,708	690	11,0	100,0

TABLA XIX

Trifluoroacetato de etilo en ciclohexano

Banda carbonílica a 1791 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)			
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)+5% (120 cm^{-1})		
			($6\Delta v_{1/2}$)	
0,277	30,2	28,9	28,9	27,6
0,331	30,1	30,9	31,7	29,5
0,419	27,9	26,7	28,3	25,5
0,500	29,5	28,1	29,0	26,8
0,680	29,1	27,9	29,2	26,6
0,853	27,1	25,9	27,3	24,6
1,027	27,6	26,3	27,6	25,1

TABLA XX

Trifluoroacetato de etilo en tetracloruro de carbono
Banda carbonílica a 1788 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$\log(T_o/T)_m$	E_m^a ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Delta v_{1/2}^a$ (cm^{-1})	P_c (%)
0,297	0,284	959	9,9	99,9
0,365	0,335	918	10,5	100,0
0,448	0,388	866	10,4	96,2
0,482	0,442	918	10,7	100,0
0,592	0,532	898	10,5	100,0
0,717	0,595	829	10,7	100,0
0,727	0,614	844	10,6	100,0
0,880	0,682	774	10,7	100,0

TABLA XXI

Trifluoroacetato de etilo en tetracloruro de carbono
Banda carbonílica a 1788 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)			
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)+5% (120 cm^{-1}) ($6\Delta v_{1/2}$)		
0,297	34,3	32,7	34,6	31,2
0,365	34,9	33,0	34,3	31,5
0,448	31,1	30,4	30,9	28,9
0,482	35,4	34,4	36,9	32,8
0,592	34,1	32,8	34,7	31,3
0,717	32,0	30,8	32,5	29,3
0,727	32,4	31,1	33,0	29,6
0,880	29,8	28,3	29,3	26,9

f) Tricloroacetato de etilo

TABLA XXII

Tricloroacetato de etilo en ciclohexano
Banda carbonílica a 1772 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$\log(T_0/T)_m$	E_m^a ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Delta v_{1/2}^a$ (cm^{-1})	P_c (%)
0,223	0,225	1010	7,6	99,9
0,336	0,298	887	7,8	99,9
0,430	0,406	944	7,5	100,0
0,526	0,484	920	7,6	100,0
0,574	0,512	892	7,4	100,0
0,649	0,559	862	7,5	100,0
0,794	0,632	795	8,0	100,0
0,867	0,644	743	8,4	99,9

TABLA XXIII

Tricloroacetato de etilo en ciclohexano
Banda carbonílica a 1772 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)			
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$) + 5% (120 cm^{-1}) ($6\Delta v_{1/2}$)		
0,223	27,7	27,9	29,2	26,6
0,336	25,1	22,7	24,9	21,6
0,430	25,7	25,7	27,2	24,5
0,526	25,4	24,7	27,6	23,5
0,574	24,0	23,0	25,1	21,9
0,649	23,6	23,2	25,5	22,1
0,794	23,0	22,5	24,5	21,5
0,867	22,5	22,1	24,1	21,0

TABLA XXIV

Tricloroacetato de etilo en tetracloruro de carbono
Banda carbonílica a 1769 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$\log(T_0/T)_m$	E_m^a ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Delta v_{1/2}^a$ (cm^{-1})	$P_c(\%)$
0,246	0,228	925	8,9	92,9
0,303	0,269	888	9,1	97,7
0,372	0,365	983	9,1	89,5
0,524	0,469	895	9,0	100,0
0,645	0,544	844	9,2	99,8
0,754	0,614	814	9,5	100,0
0,791	0,626	792	9,5	90,0
0,926	0,713	770	9,4	92,2

TABLA XXV

Tricloroacetato de etilo en tetracloruro de carbono
Banda carbonílica a 1769 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)			
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$) + 5% (120 cm^{-1})		
			($6\Delta v_{1/2}$)	
0,246	27,6	27,6	28,1	26,3
0,303	28,6	27,7	28,2	26,3
0,372	29,1	30,1	30,8	28,7
0,524	29,0	27,4	29,4	26,1
0,645	28,0	26,1	27,4	24,9
0,754	28,0	26,2	27,7	24,9
0,791	24,3	24,8	25,3	23,6
0,926	24,1	24,3	25,1	23,1

g) Clorodifluoroacetato de etilo

TABLA XXVI

Clorodifluoroacetato de etilo en ciclohexano

Banda carbonílica a 1785 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$\log(T_0/T)_m$	E_m^a ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Delta v_{1/2}^a$ (cm^{-1})	$P_c(\%)$
0,226	0,272	1203	6,8	100,0
0,347	0,371	1072	7,3	100,0
0,382	0,396	1037	7,0	100,0
0,523	0,527	1007	7,5	100,0
0,621	0,663	1066	7,3	99,9
0,764	0,713	933	7,8	100,0
0,938	0,862	919	7,8	100,0

TABLA XXVII

Clorodifluoroacetato de etilo en ciclohexano

Banda carbonílica a 1785 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)			
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)+5% (120 cm^{-1}) ($6\Delta v_{1/2}$)		
0,226	29,5	28,6	29,4	27,3
0,347	28,3	27,7	29,4	26,4
0,382	26,4	26,2	27,7	24,9
0,523	27,3	26,1	28,3	24,9
0,621	28,1	27,3	29,2	26,0
0,764	26,5	25,4	27,7	24,2
0,938	26,0	25,0	27,0	23,8

TABLA XXVIII

Clorodifluoroacetato de etilo en tetracloruro de carbono
Banda carbonílica a 1783 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$\log(T_0/T)_m$	E_m^a ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Delta v_{1/2}^a$ (cm^{-1})	$P_C(\%)$
0,190	0,189	995	8,1	89,4
0,233	0,231	988	8,2	99,8
0,286	0,270	943	8,3	89,6
0,389	0,385	989	8,4	97,1
0,479	0,478	999	8,3	98,3
0,588	0,533	907	8,7	95,8
0,701	0,667	951	8,8	100,0
0,860	0,743	864	9,1	96,8

TABLA XXIX

Clorodifluoroacetato de etilo en tetracloruro de carbono
Banda carbonílica a 1783 cm^{-1}

$c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}$)	$B \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)			
	Programa IRBAND	Método gráfico ($6\Delta v_{1/2}$)+5% (120 cm^{-1}) ($6\Delta v_{1/2}$)		
0,190	26,1	27,0	28,4	25,7
0,233	29,5	28,5	31,2	27,1
0,286	25,4	26,0	27,1	24,8
0,389	29,0	28,2	30,1	26,9
0,479	29,6	27,5	28,4	26,2
0,588	27,3	25,7	26,4	24,4
0,701	30,1	27,3	29,3	26,0
0,860	27,6	25,1	26,4	23,9

TABLA XXX

Intensidad absoluta de la banda carbonílica en R-COOEt

R= CF₃, CCl₃ y CClF₂

A·10⁻³, (mol⁻¹·l·cm⁻²)

R	Programa IRBAND	Método gráfico		
		(6Δv _{1/2})+5%	(120 cm ⁻¹)	(6Δv _{1/2})
ciclohexano				
CF ₃	31,9±0,7	30,8±1,5	31,1±1,4	29,5±1,4
CCl ₃	29,4±0,9	28,4±1,8	29,8±1,7	27,1±1,8
CClF ₂	29,6±1,1	29,2±1,0	30,0±0,9	27,9±0,9
Cl ₄ C				
CF ₃	37,1±2,1	35,7±2,1	37,2±2,1	34,1±2,1
CCl ₃	30,9±0,9	30,7±1,4	31,1±1,7	29,2±1,3
CClF ₂	26,7±1,6	28,1±1,0	30,0±1,5	26,8±0,9

TABLA XXXI

Resultados de las regresiones de los parámetros de la banda carbonílica en los ésteres alifáticos R-COOEt
 R = CF₃, CCl₃ y CClF₂

Grupo funcional R	Disolvente	ν_m (cm ⁻¹)	Regresión lineal: $E_m^a - \log(\tau_0/\tau)_m$ (mol ⁻¹ · l · cm ⁻¹)				Regresión lineal: $\Delta\nu_{1/2}^a - \log(\tau_0/\tau)_m$ (cm ⁻¹)			
			E_m^a	pte	n	r ²	$\Delta\nu_{1/2}^a$	pte	n	r ²
CF ₃	ciclohexano	1791	930±44	-33±93	7	0,725	9,0±0,3	2,7±0,5	7	0,828
"	Cl ₄ C	1788	1051±41	-362±82	8	0,765	9,8±0,3	1,3±0,5	8	0,532
CCl ₃	ciclohexano	1772	1103±59	-47±119	8	0,721	7,3±0,4	1,0±0,7	8	0,487
"	Cl ₄ C	1769	1028±46	-342±90	8	0,706	8,7±0,1	1,0±0,3	8	0,731
CClF ₂	ciclohexano	1785	1240±64	-379±110	7	0,703	6,5±0,2	1,6±0,4	7	0,769
"	Cl ₄ C	1783	1027±33	-165±70	8	0,480	7,8±0,1	1,6±0,3	8	0,864
Grupo funcional R	Disolvente	ν_m (cm ⁻¹)	Regresión lineal: $B' - \log(\tau_0/\tau)_m$				Regresión lineal: $B_{\text{RBAND}} - \log(\tau_0/\tau)_m$			
			a_0	a_1	n	r ²	$A \cdot 10^{-3}$ (mol ⁻¹ · l · cm ⁻²)	pte	n	r ²
CF ₃	ciclohexano	1791	-0,80±0,21	18,1±0,5	7	0,997	31,9±0,7	-6,5±1,8	6	0,840
"	Cl ₄ C	1788	-0,51±0,19	17,5±0,4	8	0,997	37,1±2,1	-8,4±4,4	8	0,374
CCl ₃	ciclohexano	1772	-0,39±0,32	13,0±0,7	8	0,984	29,4±0,9	-10,3±1,9	8	0,836
"	Cl ₄ C	1769	-0,22±0,40	14,3±0,8	8	0,983	30,9±0,9	-7,4±3,4	8	0,434
CClF ₂	ciclohexano	1785	-0,67±0,21	13,0±0,4	7	0,996	29,6±1,1	-4,0±1,9	7	0,461
"	Cl ₄ C	1783	-0,64±0,15	14,6±0,3	8	0,997	26,7±1,6	-3,2±3,3	8	0,269

TABLA XXXI (continuación)

Grupo funcional R	Disolvente	ν_m (cm^{-1})	Regresión lineal: $B(6\Delta\nu_{1/2})^{-1} \log(\Gamma_0/\Gamma)_{1/2}$ $A \cdot 10^{-3}$ pte. 10^{-3} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	$-\log(\Gamma_0/\Gamma)_{1/2}$	Regresión lineal: $B(6\Delta\nu_{1/2})^{-1} \log(\Gamma_0/\Gamma)_m$ $A \cdot 10^{-3}$ pte. 10^{-3} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	$-\log(\Gamma_0/\Gamma)_m$
CF_3	ciclohexano	1791	$29,5 \pm 1,4$	7	0,492	$30,8 \pm 1,5$	7	0,484
"	Cl_4C	1788	$34,1 \pm 2,1$	8	0,380	$35,7 \pm 2,1$	8	0,377
CCl_3	ciclohexano	1772	$27,1 \pm 1,8$	8	0,514	$28,4 \pm 1,3$	8	0,513
"	Cl_4C	1769	$29,2 \pm 1,3$	8	0,601	$30,7 \pm 1,4$	8	0,606
CClF_2	ciclohexano	1785	$27,9 \pm 0,9$	7	0,610	$29,2 \pm 1,0$	7	0,615
"	Cl_4C	1783	$26,3 \pm 0,9$	8	0,725	$30,0 \pm 1,5$	8	0,701
Grupo funcional R	Disolvente	ν_m (cm^{-1})	Regresión lineal: $B(120 \text{ cm}^{-1})^{-1} \log(\Gamma_0/\Gamma)_m$ $A \cdot 10^{-3}$ pte. 10^{-3} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	n	$-\log(\Gamma_0/\Gamma)_m$			
CF_3	ciclohexano	1791	$31,1 \pm 1,4$	7	0,382			
"	Cl_4C	1788	$37,2 \pm 2,1$	8	0,241			
CCl_3	ciclohexano	1772	$29,8 \pm 1,7$	8	0,476			
"	Cl_4C	1769	$31,1 \pm 1,7$	8	0,433			
CClF_2	ciclohexano	1785	$30,0 \pm 0,9$	7	0,433			
"	Cl_4C	1783	$28,1 \pm 1,0$	8	0,725			

TABLA XXXII

Resumen de los resultados de IRBAND para todos los ésteres
estudiados R-COOEt

R	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	A_1/A_2	$A_{\text{total}} \cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$)
ciclohexano					
CH ₂ F	1750	1779	29	0,79	33,1
CHF ₂	1767	1784	17	0,72	34,5
CF ₃	(1791)		--	--	31,9
CH ₂ Cl	1747	1771	24	1,53	30,0
CHCl ₂	1753	1775	22	1,12	29,7
CCl ₃	(1772)		--	--	29,4
CClF ₂	(1785)		--	--	29,6
Cl ₄ C					
CH ₂ F	1746	1774	28	0,83	35,5
CHF ₂	1765	1780	15	0,75	41,4
CF ₃	(1788)		--	--	37,1
CH ₂ Cl	1742	1767	25	1,64	36,1
CHCl ₂	1750	1771	21	1,11	33,4
CCl ₃	(1769)		--	--	30,9
CClF ₂	(1783)		--	--	26,7

B. INTENSIDADES RELATIVAS A DISTINTAS TEMPERATURAS

Para registrar los espectros infrarrojos de la banda carbonílica en halo y dihaloacetatos de etilo, a distintas temperaturas, hemos empleado la célula de temperatura variable VLT-2 de la casa RIIC, con ventanas dobles de BrK. La temperatura de la célula se controla mediante un regulador electrónico de la misma casa, usando agua como baño estabilizador.

La célula VLT-2 debido a sus dos pares de ventanas (un par interior y otro exterior) absorbe con cierta intensidad en la zona utilizada del espectro, lo que produce una elevación considerable del "fondo". Por ello es necesario la utilización de atenuadores en el haz de referencia del espectrofotómetro.

El ciclohexano presenta algunas bandas de absorción de intensidad media en la zona de 1700 a 1800 cm^{-1} , como la célula VLT-2 no dispone de célula de referencia para compensar, sino que se usan atenuadores, sólo es posible emplear como disolvente el tetracloruro de carbono que no absorbe en dicha zona del espectro.

Las temperaturas a las que es posible registrar en fase líquida las disoluciones en tetracloruro de carbono de halo y dihaloacetatos de etilo se ven limitadas por los puntos de fusión y ebullición. Por lo tanto hemos elegido el intervalo entre 0 y 70°C , registrando de cuatro a cinco espectros por compuesto a diferentes temperaturas, dentro de dicho intervalo.

A continuación se dan los resultados obtenidos por el programa IRBAND para cada uno de los ésteres:

TABLA XXXIII

Fluoroacetato de etilo en tetracloruro de carbono

$$c=1,883 \cdot 10^{-2} M$$

T (K)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	a_l^m/a_h^m	B_l^i/B_h^i	B_{total}^i (cm ⁻¹)	$P_{C(l)}$ (%)	$P_{C(h)}$ (%)
275,2	3,634	0,699	0,821	18,666	100,0	100,0
296,7	3,371	0,721	0,893	19,092	100,0	100,0
323,2	3,094	0,760	0,973	18,831	100,0	100,0
338,2	2,957	0,771	0,900	18,236	100,0	100,0

TABLA XXXIV

Difluoroacetato de etilo en tetracloruro de carbono

$$c=2,330 \cdot 10^{-2} M$$

T (K)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	a_l^m/a_h^m	B_l^i/B_h^i	B_{total}^i (cm ⁻¹)	$P_{C(l)}$ (%)	$P_{C(h)}$ (%)
274,2	3,647	0,809	1,018	20,988	100,0	100,0
295,7	3,382	0,807	1,080	20,822	100,0	100,0
317,2	3,153	0,855	1,366	21,059	100,0	100,0
339,2	2,949	0,899	1,547	20,828	100,0	100,0

TABLA XXXV

Cloroacetato de etilo en tetracloruro de carbono

$$c=3,336 \cdot 10^{-2} M$$

T (K)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	a_l^m/a_h^m	B_l^i/B_h^i	B_{total}^i (cm ⁻¹)	$P_{C(l)}$ (%)	$P_{C(h)}$ (%)
274,2	3,648	1,016	1,577	28,774	100,0	100,0
295,7	3,382	1,081	1,617	26,837	100,0	100,0
306,4	3,264	1,092	2,019	26,752	100,0	100,0
314,4	3,181	1,179	1,683	25,218	100,0	100,0
323,2	3,094	1,196	1,741	24,719	100,0	100,0

TABLA XXXVI

Dicloroacetato de etilo en tetracloruro de carbono

$$c=2,323 \cdot 10^{-2} M$$

T (K)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	a_l^m/a_h^m	B_l'/B_h'	B'_{total} (cm ⁻¹)	$P_C(l)$ (%)	$P_C(h)$ (%)
273,2	3,661	1,047	1,047	19,065	100,0	100,0
294,7	3,394	1,065	1,060	18,650	100,0	100,0
306,2	3,266	1,062	0,972	17,757	100,0	100,0
318,2	3,143	1,066	0,961	17,809	100,0	100,0
334,2	2,993	1,094	0,931	17,287	100,0	100,0

En la siguiente tabla se resumen los resultados de las regresiones lineales realizadas para el cálculo de ΔH , en algunas de ellas no se han aceptado algunos puntos que presentaban claramente una fuerte desviación.

TABLA XXXVII

Grupo funcional R	Regresión lineal: $\log(a_1/a_h^m) = a_0 + a_1/r$				Regresión lineal: $\log(B_1/B_h^1) = a_0 + a_1/r^2$			
	a_0	a_1	n	r^2	a_0	a_1	n	r^2
-CFH ₂	0,082±0,015	-65,8±4,7	4	0,990	0,41±0,04	-137±18	3	0,999
-CF ₂ H	0,133±0,044	-62±14	3	0,955	1,00±0,16	-276±49	4	0,940
-CClH ₂	0,474±0,078	-129±24	5	0,909	0,46±0,05	74±15	4	0,928
-CCl ₂ H	0,106±0,023	-238,2±6,9	5	0,799	-0,29±0,08	86±26	5	0,786

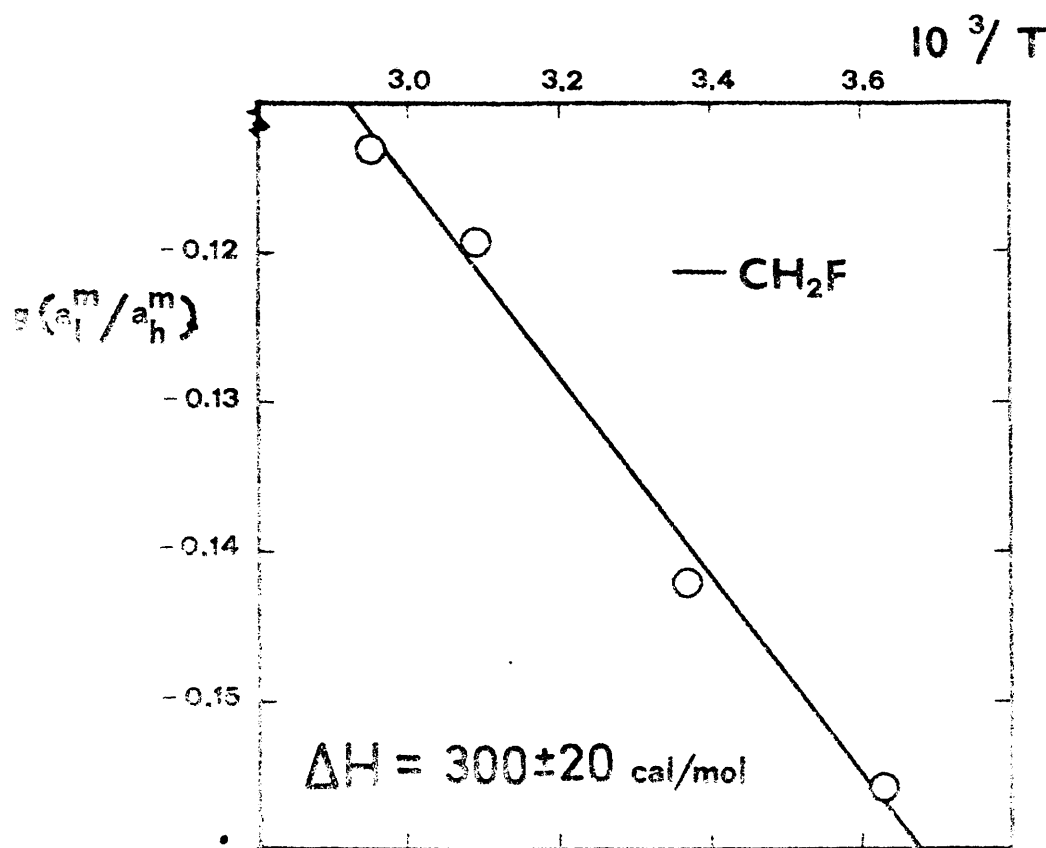
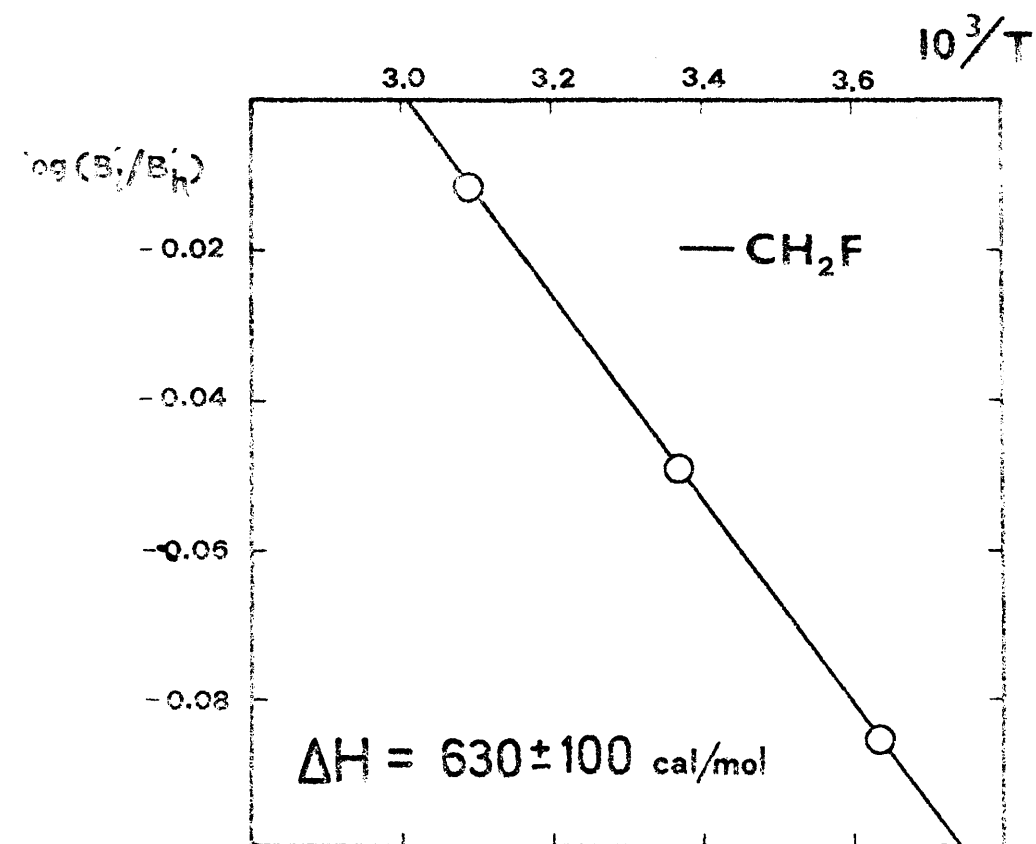


Fig. 20

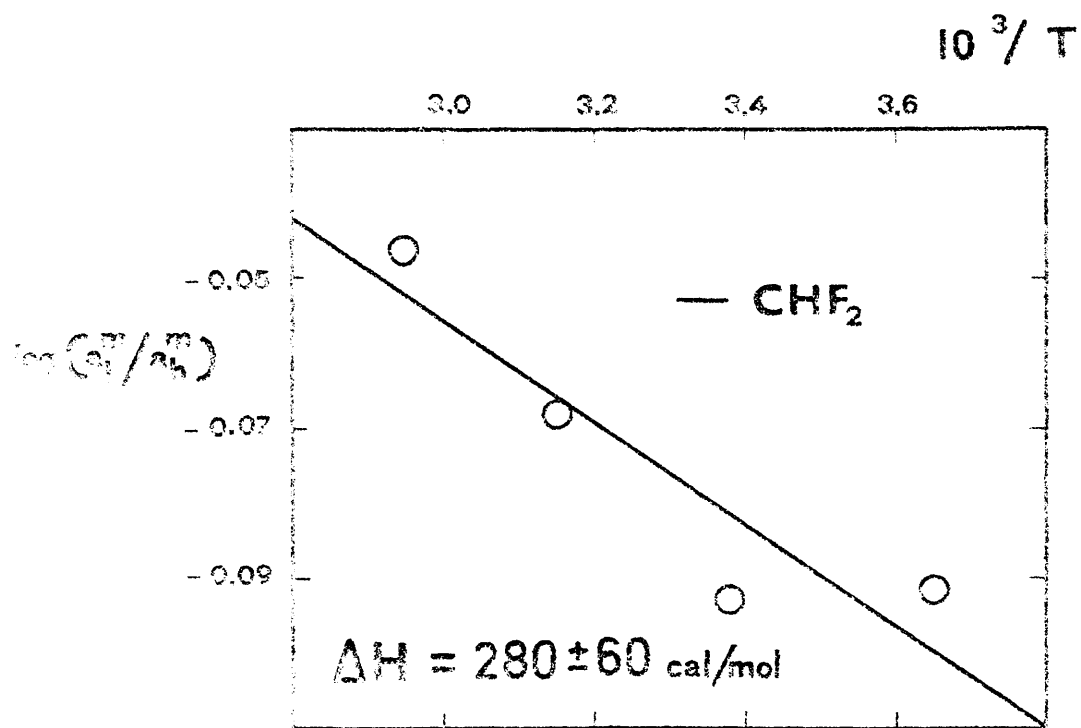
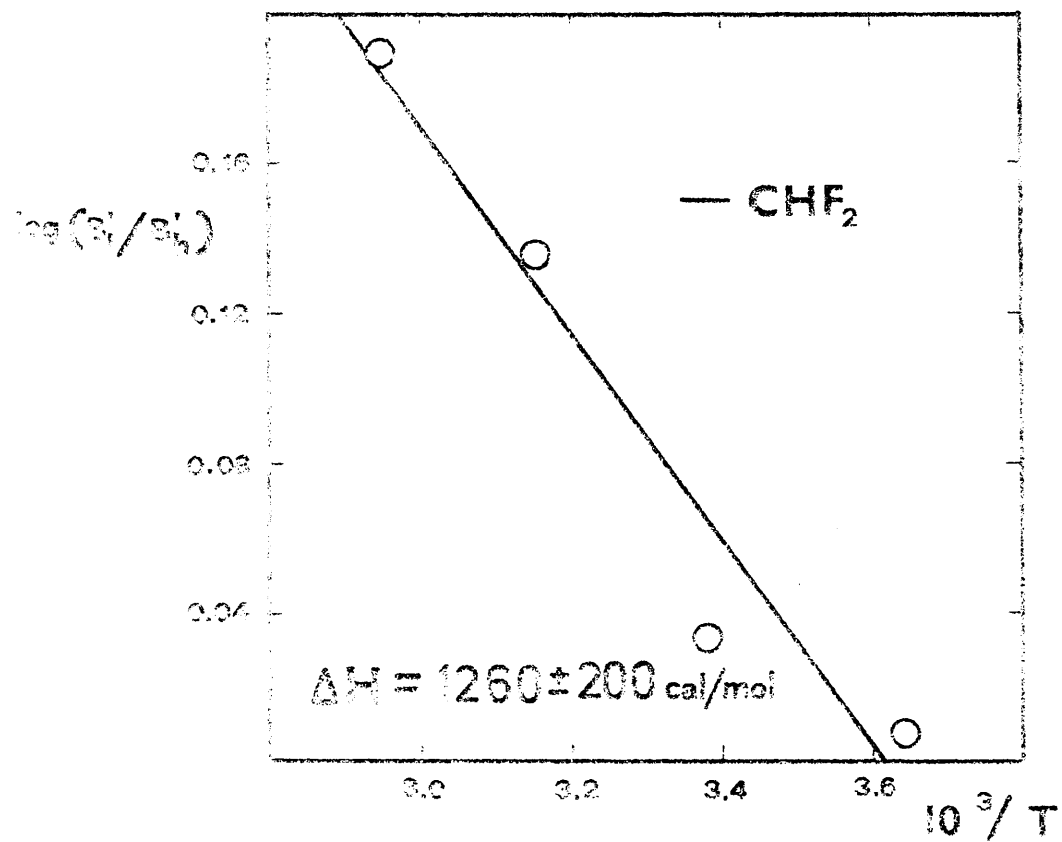


Fig. 21

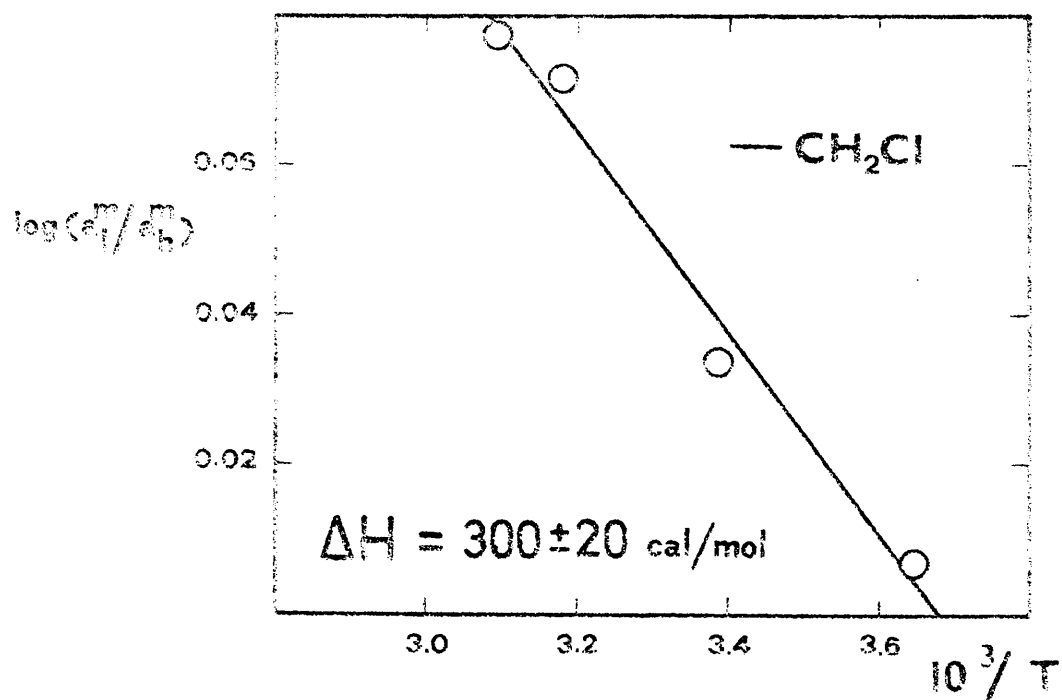
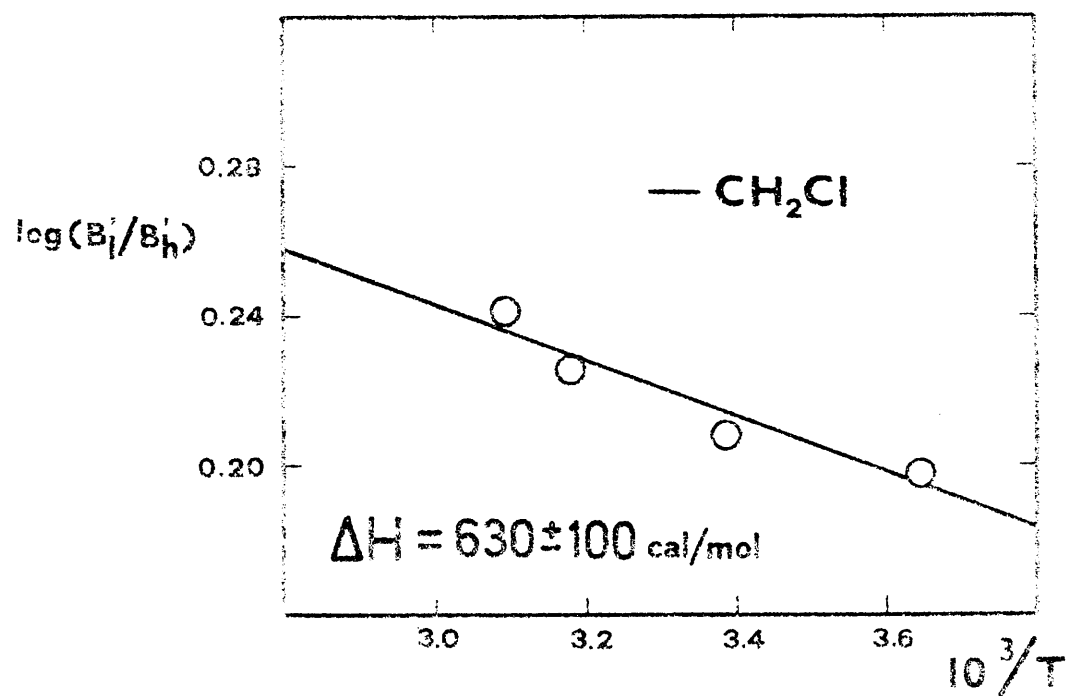


Fig. 22

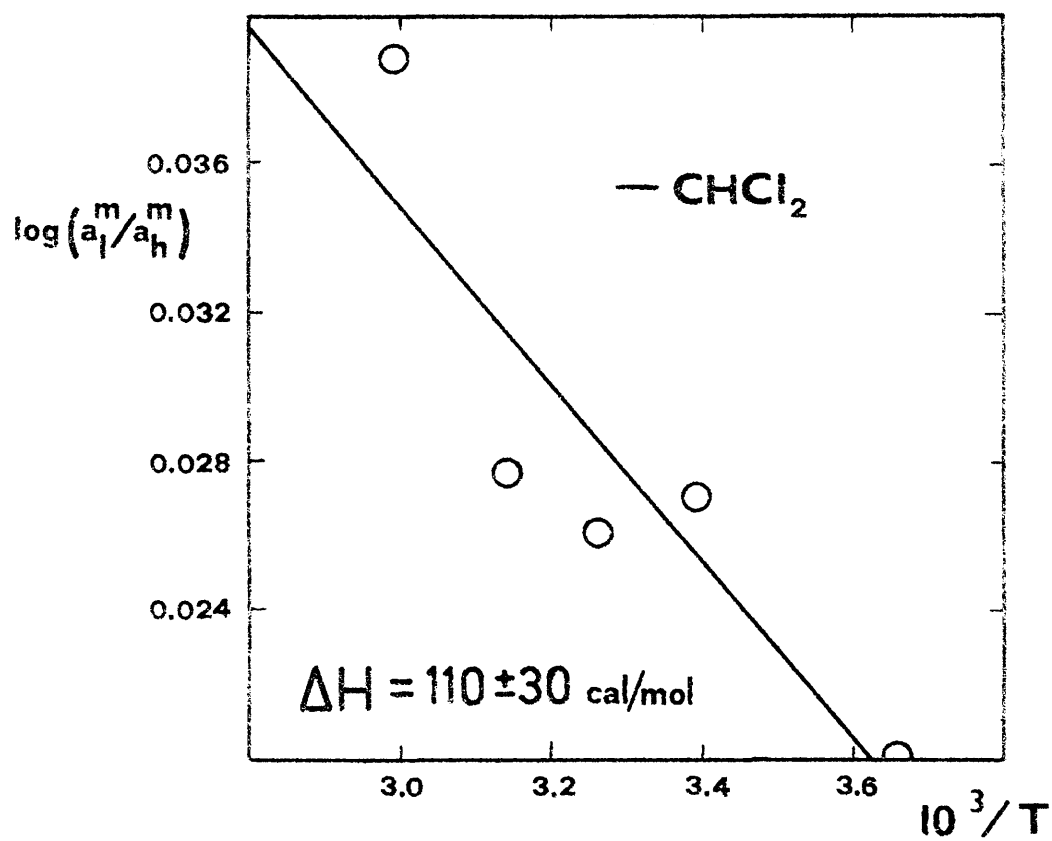


Fig. 23

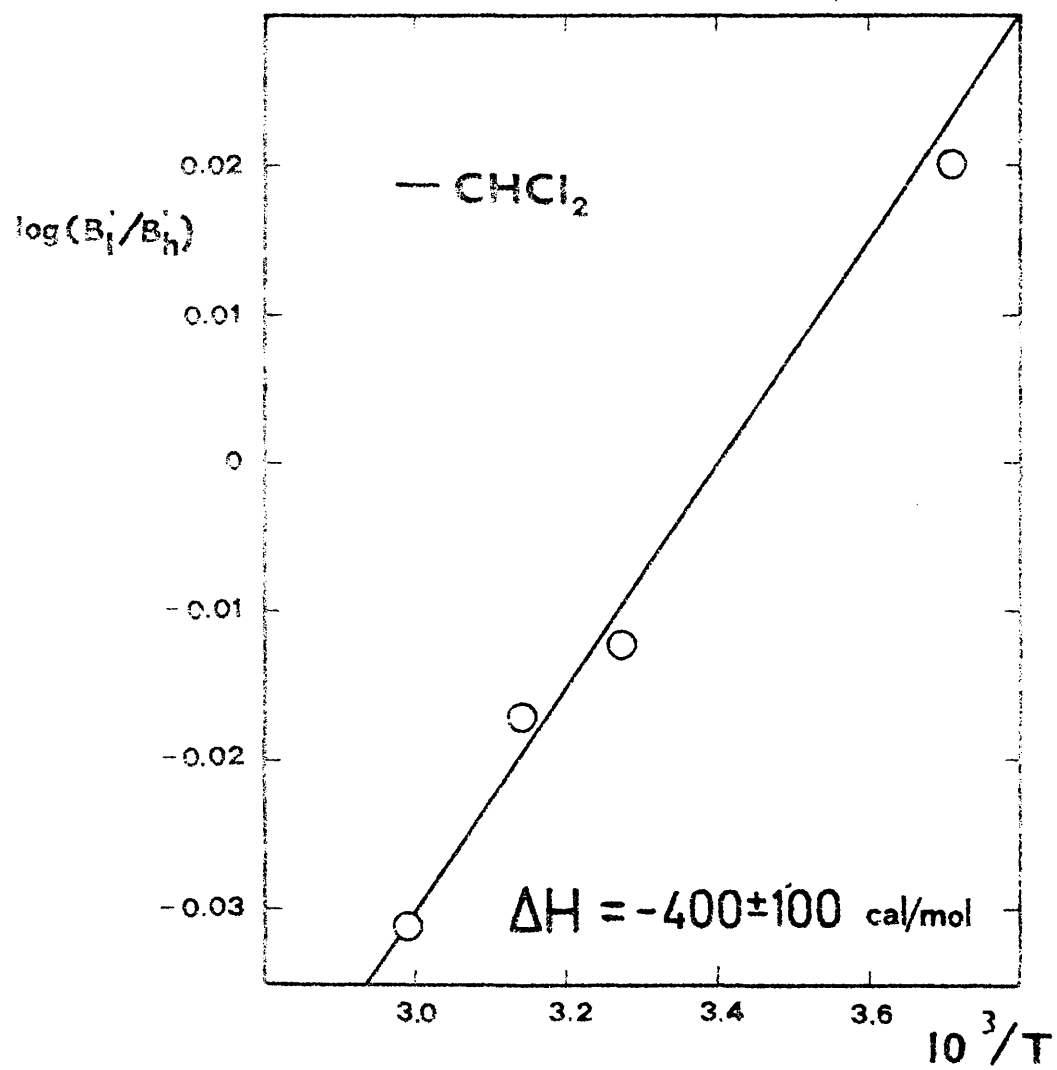


Fig. 24

TABLA XXXVII

Variación de la entalpía, ΔH (cal/mol), en el equilibrio entre rotámeros en halo y dihaloacetatos de etilo en tetracloruro de carbono

Grupo funcional R	Brown (39); por regresión de $\log(a_1^m/a_h^m)$ frente a $1/T$	En este trabajo; por regresión de $\log(a_1^m/a_h^m)$ frente a $1/T$	En este trabajo; por regresión de $\log(\beta_1'/\beta_h')$ frente a $1/T$
$-\text{CH}_2\text{F}$	560 ± 100	300 ± 20	630 ± 100
$-\text{CHF}_2$	25 ± 100	280 ± 60	1260 ± 200
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	500 ± 100	600 ± 100	340 ± 70
$-\text{CHCl}_2$	0 ± 100	110 ± 30	-400 ± 100

Los resultados del cálculo de la variación de energía libre, ΔG se exponen en el siguiente capítulo.

V. INTERPRETACION DE RESULTADOS

A. PROGRAMA DE CALCULO DE INTENSIDADES

Antes de abordar la discusión de los resultados obtenidos en la medida de intensidades absolutas y relativas, vamos a hacer un comentario sobre la aplicación del programa IRBAND en ambos casos.

Para no alargar excesivamente esta Memoria no incluimos toda la información que suministra IRBAND (1.600 páginas de listados). Únicamente, como ejemplo, en el Apéndice se muestran los listados correspondientes a uno de los espectros realizados para el cloroacetato de etilo ($c=1,076 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $l=6,16 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$). Inicialmente, se listan las lecturas puntuales realizadas sobre el perfil de la banda, así como los valores de la transmitancia y absorbancia, una vez realizada la corrección de fondo. A partir de la aproximación inicial de los parámetros $X(1)$ a $X(4)$, o bien $X(1)$ a $X(8)$ si la banda es doble, es posible evaluar la suma de los cuadrados de las desviaciones iniciales. Después de encontrado el mínimo de la función Δ , se listan los valores de las ordenadas correspondientes a la función ajustada, las desviaciones en ordenadas y su cuadrado. El examen de esta última columna permite detectar posibles errores de lectura en el espectro. Como resultados finales del ajuste minimocuadrático se da el valor de Δ en el mínimo, así como el error estándar de una medida en ordenadas (en unidades de absorbancia, como se dijo en el Capítulo II).

Se hace a continuación un pequeño resumen del proceso de minimización en el que se puede observar el comportamiento del algoritmo de programación no lineal: número de

iteraciones realizadas, código de error con el que finaliza la búsqueda del mínimo, vector gradiente de la función Δ en el mínimo y parámetros ajustados.

Los valores de las componentes del vector gradiente en el mínimo es una información muy valiosa, ya que:

- a) Permite enjuiciar la precisión del mínimo computado. Teóricamente, habría que esperar que en el mínimo todas las componentes fuesen iguales a cero.
- b) Da idea de la forma de la función Δ en un entorno del mínimo. Basándonos en esto, es posible realizar una segunda ejecución del programa con parámetros más afinados, como se dijo en el Capítulo II.

Seguidamente se listan los valores de la anchura media de la componente de Cauchy y de la componente de Gauss de cada banda, así como su correspondiente porcentaje Cauchy-Gauss. Hay que hacer notar que cuando una de estas componentes contribuye muy poco a la banda, aparece con una elevada anchura media, debido a que se trata en este caso, de funciones de distribución muy achatadas y extendidas sobre todo el intervalo de frecuencias de la banda.

Por último, se escriben los resultados del algoritmo de cálculo de la anchura media para cada una de las bandas, así como los valores de las áreas e intensidades aparentes.

El programa IRBAND imprime todos estos resultados para cada uno de los espectros realizados (a distintos valores del producto $c \cdot l$, o bien a distintas temperaturas). Al terminar el tratamiento de todos los espectros se hace un

resumen de los resultados obtenidos, que también puede verse en el Apéndice, realizando seguidamente las correspondientes regresiones lineales entre los parámetros de la banda estudiada, como ejemplo se ha incluido la regresión que conduce al valor de la intensidad absoluta de la banda total.

Entre los parámetros ajustados figura la frecuencia del máximo, $X(2)$, o máximos, $X(2)$ y $X(4)$, de absorción de la banda. El programa "centra" las funciones de distribución sobre el perfil experimental, buscando la posición óptima de dicho máximo, por lo tanto hay que esperar que el valor o valores de ν_m obtenidos por IRBAND sean más precisos que los obtenidos por lectura directa en el espectro, especialmente, en aquellos casos en los que el fuerte solapamiento de las componentes de la banda, hacen difícil determinar estas frecuencias en el espectro.

Otro de los resultados de IRBAND es el portentaje Cauchy-Gauss de la banda. Es difícil establecer un claro significado físico a esta magnitud, pues son muchas las causas teóricas y factores instrumentales que contribuyen a que la banda presente un tipo de perfil u otro (anchura natural de las líneas, efecto Doppler, ensanchamiento por choques, función de rendija, distorsión óptica, constante de tiempo,...). Todos estos factores se han analizado por M.J. de la Cruz (114) justificando como funciones más apropiadas para describir el perfil de las bandas infrarrojas en disolución las composiciones Cauchy-Gauss. Por todo ello consideraremos estas composiciones como funciones de distribución empíricas especialmente indicadas para reproducir

dicho perfil. Así pues, el parámetro P_C tendrá solamente un significado estadístico.

En el Capítulo IV pueden verse los valores del parámetro P_C para toda la serie de haloacetatos de etilo. Casi todas las bandas tratadas presentan un perfil de Cauchy, puesto que $P_C \approx 100\%$; solamente en un caso (banda a 1742 cm^{-1} del cloroacetato de etilo en tetracloruro de carbono) el porcentaje de carácter de Cauchy desciende hasta el 75%. Por ello, hay que esperar que los valores de la intensidad obtenidos por IRBAND sean parecidos a los obtenidos usando la corrección de alas establecida por Ramsay (10).

En cuanto a la determinación de la altura de la banda (absorbancia, o bien coeficiente de extinción en el máximo) y anchura media, cuando se trata de bandas aisladas y simétricas, IRBAND no aporta ninguna ventaja sobre el método gráfico. Sin embargo, en casos de solapamientos de bandas, el único método objetivo para determinar dichos parámetros, es la utilización de programas del tipo IRBAND. En nuestro caso, hemos podido así calcular la altura real y anchura media de cada una de las componentes del doblete carbonílico en halo y dihaloacetatos de etilo, lo que ha permitido realizar las regresiones de la Tabla II, Figuras 10 y 11.

En lo que se refiere a la medida de intensidades, en el Capítulo IV se tabulan los valores de las intensidades integradas aparentes y absolutas obtenidas por el método gráfico usando un intervalo de integración de seis anchuras medias, con la corrección de alas correspondiente (5%) e integrando sobre todo el intervalo de frecuencias que cubre la carta del espectrofotómetro (120 cm^{-1}). Asimismo, se

incluyen las intensidades obtenidas por IRBAND, integrando la función ajustada entre $+\infty$ y $-\infty$. Se puede observar, que los valores de la intensidad obtenidos por IRBAND son más parecidos a los obtenidos por el método gráfico con la corrección de alas que cuando se integra sobre toda la carta. La interpretación de estos resultados, parece clara, si se tiene en cuenta que la mayoría de las bandas integradas tienen un perfil de Cauchy ($P_C \sim 100\%$), hipótesis sobre la que se basa Ramsay para establecer la corrección de alas. Por otro lado, al integrar sobre los 120 cm^{-1} de la carta, gran parte de la integración se realiza sobre zonas de la banda de absorbancia menor de 0,2, y como ya dijimos el perfil experimental en estas zonas está afectado de bastante error.

Naturalmente los valores de la intensidad usando un intervalo de integración de seis anchuras medias son menores que los obtenidos por IRBAND, que utiliza un intervalo de integración entre $+\infty$ y $-\infty$.

En las medidas de intensidades realizadas hasta ahora en nuestro laboratorio, se ha usado un intervalo de integración estándar de seis anchuras medias. Para poder comparar estas medidas, con las realizadas por nosotros en los haloacetatos de etilo, en el apartado B de este Capítulo se utilizan además de las medidas de IRBAND, las obtenidas con dicho intervalo estándar.

Un aspecto interesante del programa es que al integrar las bandas entre $+\infty$ y $-\infty$, permite hablar de una intensidad total de la banda, eliminando los problemas de corrección de alas.

En cuanto a las medidas de intensidades relativas frente a la temperatura, éstas no se podían haber realizado con un mínimo de fiabilidad, sin la utilización del programa IRBAND. Para medir la intensidad relativa de las componentes del doblete carbonílico hay que aislar cada una de las componentes, para poder integrarlas por separado. IRBAND realiza este cálculo, con lo que se evita la indeterminación de los métodos más o menos subjetivos que se habían empleado hasta ahora.

En lo que se refiere al aspecto informático de IRBAND, es importante hacer notar que el programa consta de 11 rutinas, con un total de 700 instrucciones FORTRAN, y ocupa 13K de memoria (palabra de 36 bits). El número de iteraciones del algoritmo de Fletcher-Reeves nunca ha excedido de 500, usando el programa en la forma descrita en el Capítulo II. Normalmente suele ser de unas 100 a 200 iteraciones en la primera ejecución y de unas 20 a 30 en la ejecución de afinado.

En cuanto a tiempos de ordenador pueden dar idea los siguientes resultados: En ocho medidas de intensidades absolutas (siendo todas las bandas de dos componentes) con una media de ocho espectros y 17 regresiones lineales por compuesto, IRBAND invirtió 24' 38" (compilación y MAP incluidos) en un ordenador UNIVAC 1106, de este tiempo 20' 35" corresponden a CPU y 1' 31" a I/O. En una medida de intensidad absoluta (banda simple) con siete espectros y 5 regresiones lineales, en un ordenador IBM 360, invirtió 58" (compilación y LOADER incluidos), de este tiempo 38" fueron de CPU.

Los ejemplos anteriormente expuestos dan idea del gran ahorro de tiempo que implica el uso de IRBAND sobre el método gráfico en la medida de intensidades.

B. INTENSIDADES ABSOLUTAS

En Química Orgánica se vienen utilizando desde hace bastante tiempo relaciones lineales empíricas entre logaritmos de constantes de velocidad y/o de equilibrio, esto es, magnitudes de energía libre; por ello, se reconocen con el nombre genérico de relaciones lineales de energía libre. Estas relaciones se han formulado usando constantes empíricas (ρ , σ y σ^*). Una de las más antiguas de estas ecuaciones es la de Hammett (115):

$$\log k = \log k^\circ + \rho\sigma \quad \{V-1\}$$

donde el símbolo k representa una constante de velocidad (k) o una constante de equilibrio (K). El símbolo k° representa la magnitud estadística que corresponde a k para el compuesto no sustituido; de las dos constantes empíricas, σ es característica del sustituyente e independiente de la reacción, mientras que ρ viene determinada por la reacción y sus condiciones (disolvente, catalizador, temperatura,...) y es independiente del sustituyente.

Otra ecuación más reciente es la de Taft (115):

$$\sigma^* = \left[\log(k/k^\circ)_B - \log(k/k^\circ)_A \right] / 2,48 \quad \{V-2\}$$

usada para ésteres $R-COOR'$, y donde k y k° son constantes de velocidad de reacciones de los ésteres $R-COOR'$ y CH_3-COOR'

respectivamente. A y B se refieren a hidrólisis ácidas y básicas, realizadas con el mismo radical R', disolvente y temperatura.

Se han estudiado distintos tipos de reacciones con muchas series de compuestos orgánicos (115), estableciendo relaciones del tipo {V-1} y {V-2}. El tratamiento estadístico de estos resultados ha permitido la tabulación de las constantes σ y σ^* , que aparecen como características específicas del sustituyente. Los valores de σ y σ^* se han interpretado como una medida del efecto electrónico del correspondiente sustituyente sobre el resto de la molécula. En este sentido σ , que fué la primera constante usada, se considera como la suma del efecto inductivo I, y el de resonancia o mesómero, R o M. Mientras que σ^* fué introducida por Taft, precisamente para separar ambos efectos, y se interpreta como una medida del efecto inductivo del sustituyente.

A partir de 1950 distintos autores: Rao (116, 117), Thompson (118-122) y Brown (90, 123-125), principalmente, han publicado trabajos relacionando las intensidades absolutas en infrarrojo de algunas bandas fundamentales con la constante σ^* de un sustituyente variable. Siguiendo esta línea, en nuestro laboratorio Morcillo y col. (13, 126-128), han estudiado la banda de tensión C=O en distintas series de compuestos carbonílicos. Estos trabajos pretenden poner en claro la influencia de los efectos electrónicos de un sustituyente variable sobre el grupo carbonilo.

Se han empleado distintos tipos de ecuaciones para expresar la variación de la intensidad absoluta con la constante σ^* :

$$A = A_0 + \rho\sigma^* \quad \{V-3\}$$

$$\log A = \log A_0 + \rho\sigma^* \quad \{V-4\}$$

$$\sqrt{A} = \sqrt{A_0} + \rho\sigma^* \quad \{V-5\}$$

La primera ecuación representa una pura aproximación empírica, mientras que {V-4} tiene la forma de una ecuación de Hammett (sustituyendo σ^* por σ), si bien, al tomar logaritmos de A no convertimos constantes de equilibrio o de velocidad en magnitudes de energía, como sucede en {V-1}.

Teniendo en cuenta, como se dijo en la Introducción, que la intensidad absoluta de una banda infrarroja teóricamente es proporcional al cuadrado de la variación del momento eléctrico dipolar de la molécula respecto a la coordenada normal correspondiente, esto es:

$$A = k \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)^2 \quad \{V-6\}$$

parece lógico utilizar la raíz cuadrada de la intensidad absoluta como magnitud para correlacionarse con las propiedades del sustituyente en una serie de compuestos homólogos. Rao (129, 130) y algunos otros autores (122-124) han discutido estos tipos de ecuaciones. En 1960 Brown (124) indicó claramente que deben usarse ecuaciones del tipo {V-5}.

En las Figuras 25, 26 y 27 se han representado los valores de A, log A y \sqrt{A} , obtenidos por IRBAND para la serie de haloacetatos estudiada, frente a σ^* . Los valores de σ^* utilizados son los tabulados por Taft (131), que también fueron utilizados por Bellanato y Barceló (132) en un estudio de la banda carbonílica en ácidos haloacéticos:

TABLA XXXIX

Radical	σ^*
CH ₃	0,00
H	0,49
CH ₂ Cl	1,05
CH ₂ F	1,10
CHCl ₂	1,94
CHF ₂	2,05
CCl ₃	2,65
CF ₃	2,58-2,78

En el caso del radical CF₃, los valores de σ^* difieren según los compuestos de referencia usados para su cálculo (131, 132). En cuanto al radical CClF₂, no hemos encontrado en la bibliografía su correspondiente constante de Taft, σ^* , por eso no se ha incluido en las Figuras 25 a 27.

Dado que estamos trabajando con radicales halogenados, es interesante considerar también el efecto de la electronegatividad del radical sobre la intensidad absoluta de la banda carbonílica.

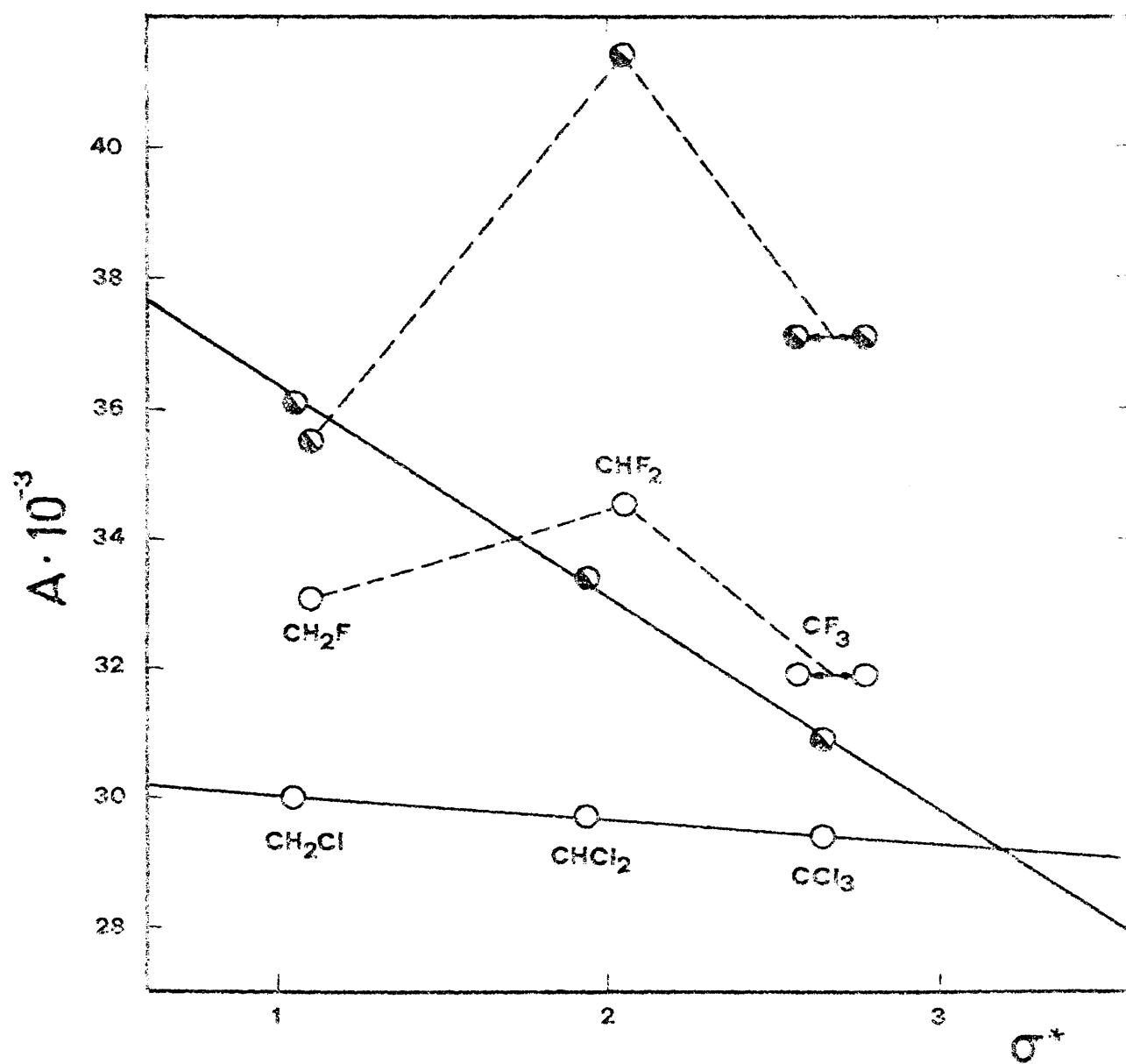


Fig. 25

- En disolución en tetracloruro de carbono
- En disolución en ciclohexano

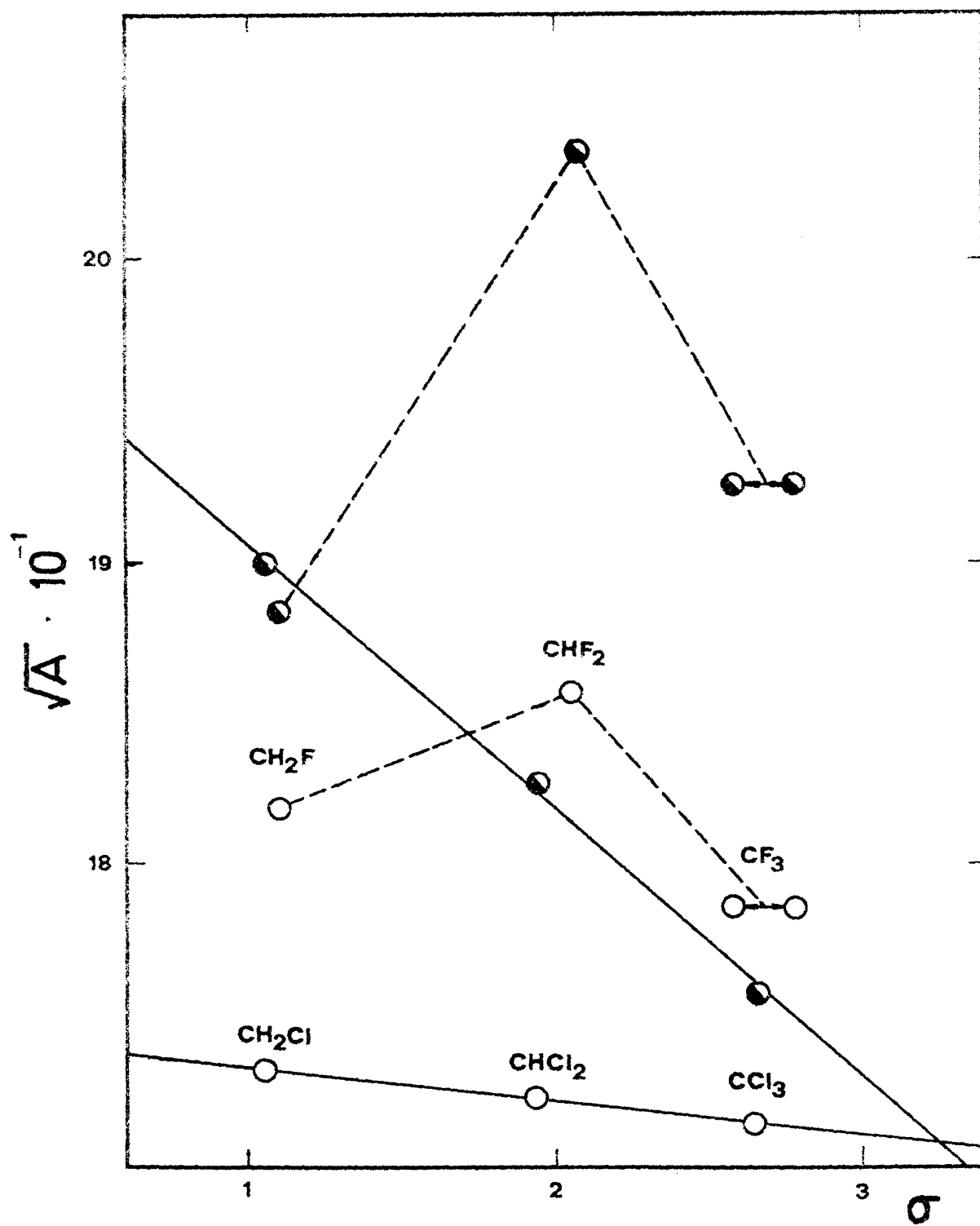


Fig. 26

● En disolución en tetracloruro de carbono

○ En disolución en ciclohexano

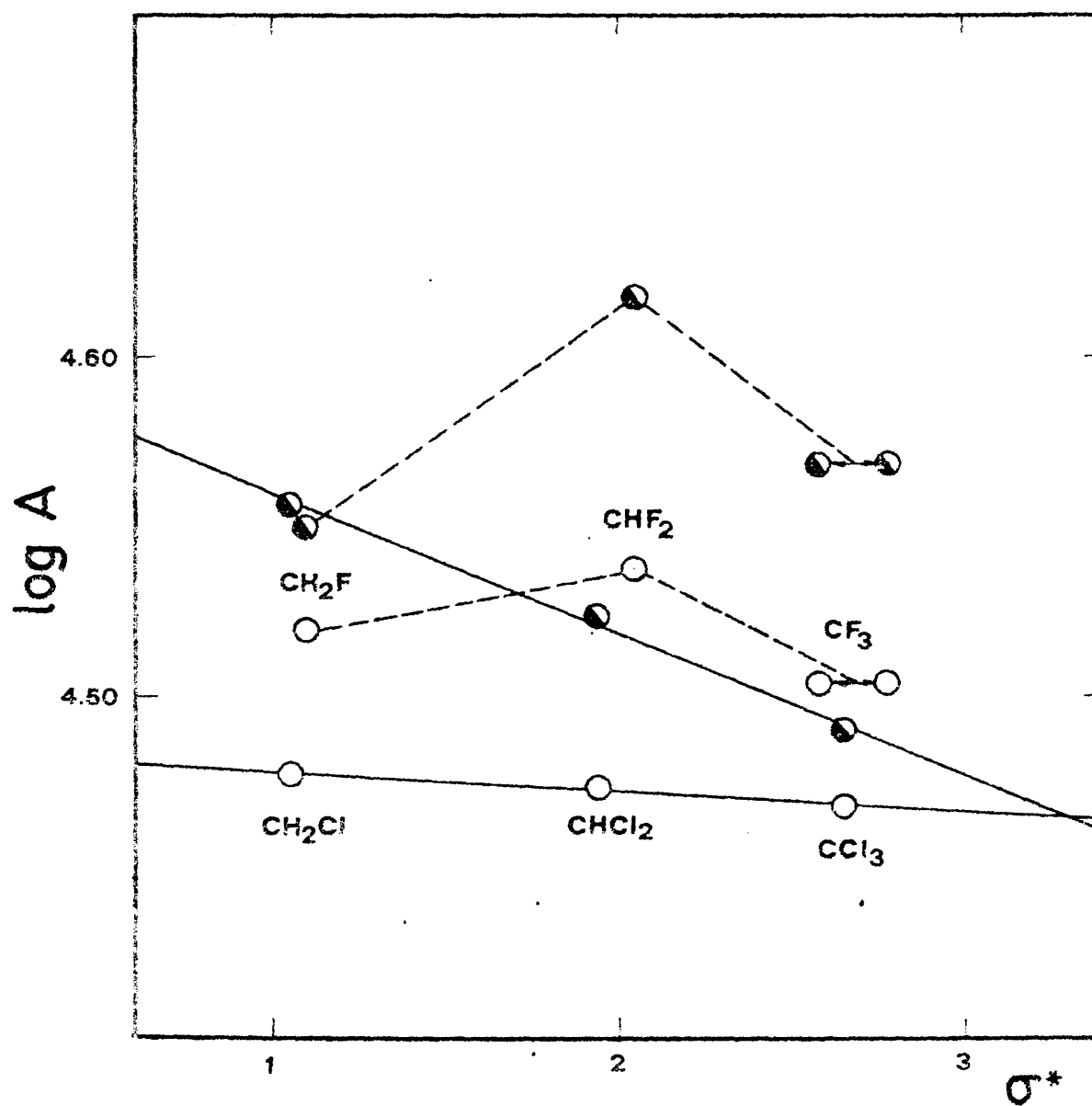
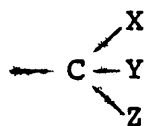


Fig. 27

- En disolución en tetracloruro de carbono
- En disolución en ciclohexano

Kagarise (133) propone que la electronegatividad efectiva, χ_{eff} , de un sustituyente del tipo:



donde X, Y y Z simbolizan átomos de hidrógeno o de halógenos, puede calcularse a partir de la ecuación:

$$\chi_{eff} = \frac{\chi_C}{2} + \frac{1}{6} (\chi_X + \chi_Y + \chi_Z) \quad , \quad \{V-6\}$$

donde χ_C es la electronegatividad del carbono y χ_X , χ_Y y χ_Z son las electronegatividades de los átomos X, Y y Z respectivamente.

Utilizando las electronegatividades calculadas por Gordy (134), Kagarise evalúa χ_{eff} para los radicales $-CH_3$, $-CH_2Cl$, $CHCl_2$, CCl_3 y CF_3 , encontrando una buena correlación entre la frecuencia de la banda de tensión C=O de varias series de compuestos carbonílicos halogenados y la electronegatividad efectiva de los correspondientes sustituyentes halogenados.

En el presente trabajo utilizamos la expresión {V-6} y los valores de electronegatividad dados por Gordy para evaluar χ_{eff} en los radicales que estamos estudiando. Las Tablas XL y XLI contienen los valores correspondientes de la electronegatividad y electronegatividad efectiva.

En la Figura 28 se han representado los valores de la intensidad absoluta A, obtenidos por IRBAND, frente a la electronegatividad efectiva, χ_{eff} , de los radicales, para la serie de haloacetatos de etilo.

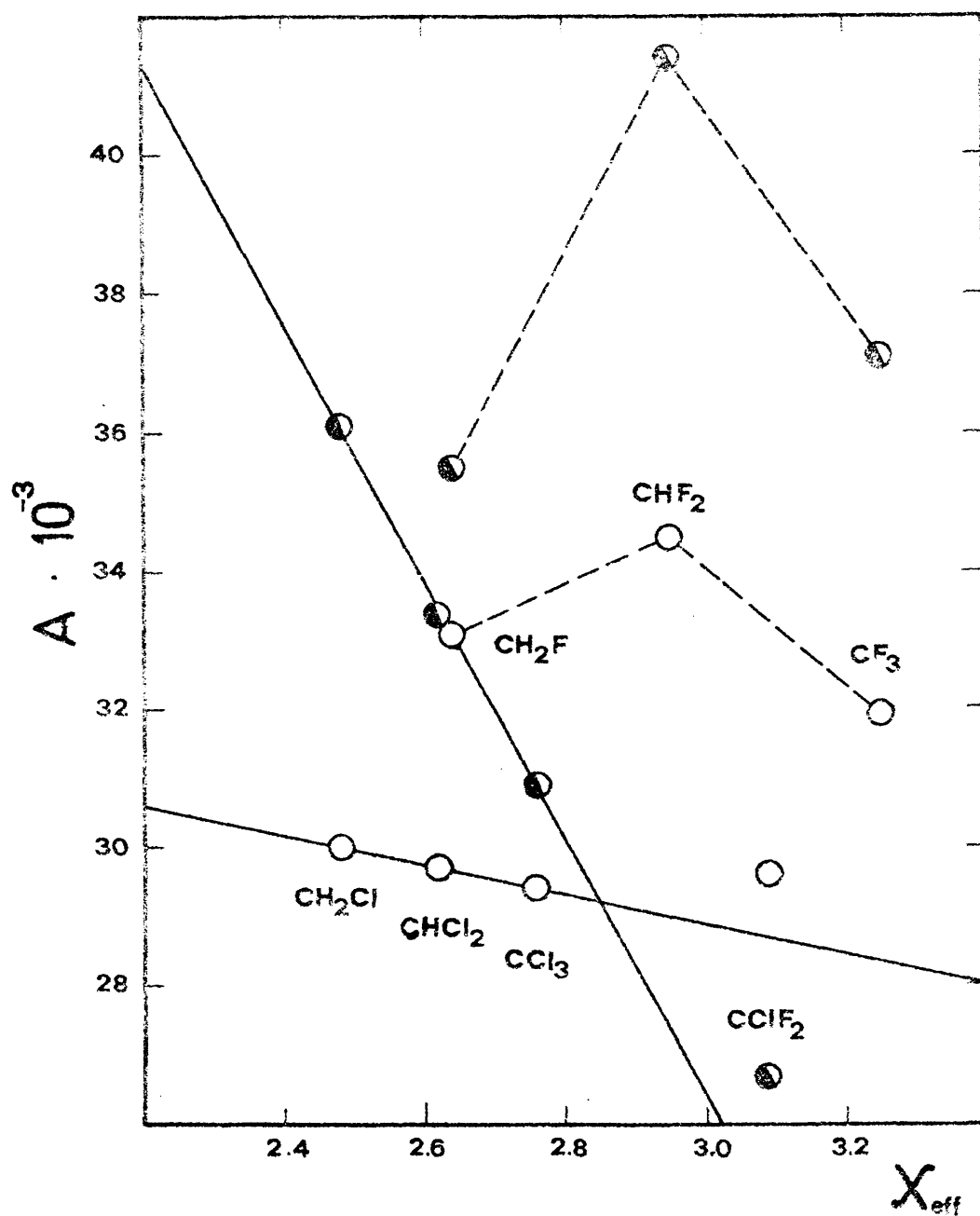


Fig. 28

- En disolución en tetracloruro de carbono
- En disolución en ciclohexano

TABLA XL

Elemento	Electronegatividad según Gordy (136)
H	2,13
C	2,55
F	3,95
Cl	2,97

TABLA XLI

Radical	Electronegatividad efectiva, χ_{eff}
$-\text{CH}_3$	2,34
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	2,48
$-\text{CHCl}_2$	2,62
$-\text{CCl}_3$	2,76
$-\text{CH}_2\text{F}$	2,64
$-\text{CHF}_2$	2,95
$-\text{CF}_3$	3,25
$-\text{CClF}_2$	3,09

Al examinar las Figuras 25 a 27, se aprecia que no existe gran diferencia entre usar relaciones del tipo {V-3}, {V-4} o bien {V-5}, para los compuestos estudiados.

Comparando la Figura 25 con la Figura 28 observamos que se obtienen correlaciones análogas representando la intensidad absoluta frente a la constante de Taft, σ^* , y frente a la electronegatividad efectiva χ_{eff} . Este resultado era predecible, ya que Forsen (135) ha demostrado que existe una buena correlación lineal entre los valores de σ^* y χ_{eff} (calculados por el método de Kagarise) para los radicales: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{I}$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHCl}_2$ y CCl_3 .

En las Figuras 25 a 28 puede verse que la intensidad de la banda de tensión $\text{C}=\text{O}$ de los haloacetatos de etilo es apreciablemente sensible a los efectos de desplazamiento electrónico de los radicales halogenados. Los

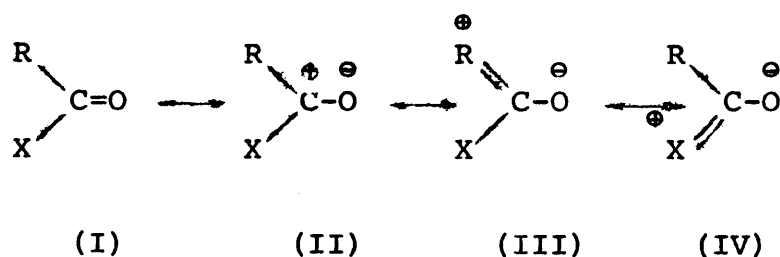
puntos experimentales para la serie de cloroacetatos ($R\text{-COOEt}$, $R=\text{CH}_2\text{Cl}$, CHCl_2 y CCl_3), tanto en disolución en tetracloruro de carbono como en ciclohexano, se sitúan sobre una recta de pendiente negativa (el valor absoluto de la pendiente es mayor en tetracloruro de carbono que en ciclohexano). Para la serie de fluoroacetatos ($R\text{-COOEt}$, $R=\text{CH}_2\text{F}$, CHF_2 y CF_3), es difícil establecer una clara dependencia de la intensidad absoluta con el efecto inductivo o la electronegatividad del radical fluorado. En cuanto al clorodifluoroacetato de etilo, se observa en la Figura 28 que se aproxima bastante a la recta de los cloroacetatos. A la vista de estos resultados, sería interesante ampliar este estudio utilizando radicales con átomos de iodo y bromo.

El hecho de que la serie de fluoroacetatos siga un comportamiento distinto de la de cloroacetatos, está de acuerdo con los resultados obtenidos por Bellanato y Barceló (132), en los que las series de los ácidos fluoroacéticos y cloroacéticos se ajustan a dos rectas distintas. También Brown (90) ha observado que el difluoroacetato de etilo se desvía considerablemente de algunos otros haloacetatos.

El comportamiento de la serie de fluoroacetatos hace pensar en la influencia de otros posibles efectos electrónicos, especialmente importantes en el átomo de flúor. Sheppard (136), así como Roberts y col. (137) han estudiado la posible hiperconjugación C-F en sustituyentes fluorados. En cualquier caso, la contribución de los efectos mesoméricos o de resonancia de los radicales fluorados es una cuestión aún por resolver (135-142).

En cuanto a los cloroacetatos, los resultados obtenidos permiten establecer que al aumentar la electronegatividad del radical disminuye la intensidad absoluta de la banda de tensión C=O. Brown (90) ha llegado a la misma conclusión para algunos haloacetatos en disolución en tetracloruro de carbono, cloroformo y acetonitrilo. Asimismo, Bellanato y Barceló (132) estudiando la serie de ácidos haloacéticos R-COOH (R=CH₂F, CHF₂, CF₃, CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃, CH₂Br, CBr₃ y CH₂I) y Jones y Spinner (142) en la serie de acetofenonas sustituidas C₆H₅-COR (siendo R los mismos radicales que en el trabajo anterior) observan un comportamiento análogo. Sin embargo, las medidas de intensidades realizadas por Morcillo y col. (126-128) en diversas series de compuestos carbonílicos (dialquilcetonas, alquil-fenil cetonas, ésteres metílicos y etílicos de ácidos alifáticos), indican que a medida que aumenta el efecto inductivo del sustituyente alquílico disminuye la intensidad. Esta disparidad de resultados puede atribuirse, en principio, a la posible diferencia entre los factores estructurales de los sustituyentes alquílicos y halogenados.

Hartwell y col. (143) interpretan los desplazamientos de la frecuencia de la banda de tensión C=O al variar los sustituyentes, considerando las siguientes formas resonantes para los compuestos carbonílicos del tipo general R-COX:



La longitud del enlace carbonílico en las formas (II), (III) y (IV) es mayor que en la (I). Por tanto, es de esperar que la tensión del enlace carbonílico de lugar a una estructura electrónica de la molécula con mayor contribución de las formas (II), (III) y (IV).

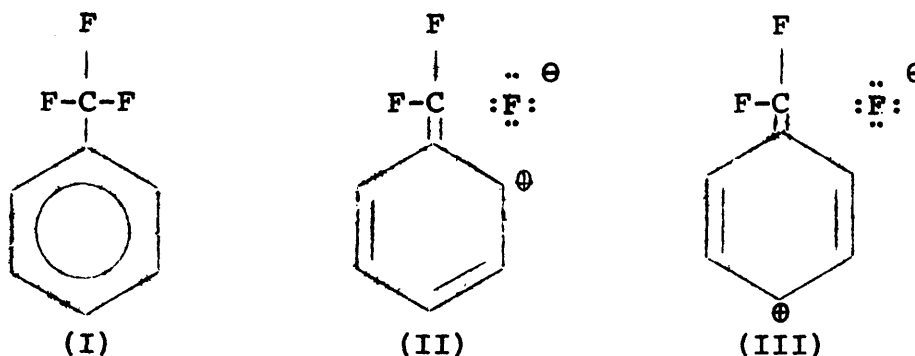
Para un sustituyente X constante, como sucede en las series anteriormente citadas, la forma polar (II) se ve favorecida al aumentar el poder donador de electrones del sustituyente R, mientras que la forma polar (III) se hace más importante al aumentar el efecto hiperconjugativo de R.

Sobre esta base, Morcillo y col. (126-128) han interpretado los resultados obtenidos para sustituyentes R de tipo alquílico, suponiendo que el efecto hiperconjugativo de estos sustituyentes es mayor que su efecto inductivo. Como entre ambos efectos existe una correlación lineal con pendiente negativa, al aumentar el efecto inductivo de R disminuye su efecto hiperconjugativo y en consecuencia también disminuirá la intensidad absoluta de la banda de tensión $C=O$.

En las series de compuestos carbonílicos con sustituyentes halogenados, el radical R es un aceptor de electrones (efecto inductivo negativo), por lo tanto las formas resonantes de cargas separadas (II), (III) y (IV) contribuirán menos que en el caso de los radicales alquílicos a explicar la estructura electrónica de la molécula en su estado fundamental. Es decir, la electronegatividad del radical R, es un factor que se opone al efecto hiperconjugativo y que favorece la contribución de la forma resonante (I) frente a las formas polares (II), (III) y (IV). Parece razonable

suponer que el efecto hiperconjugativo, sea menor que el correspondiente efecto inductivo negativo producido por la electronegatividad de R. Si como dijimos, la tensión del enlace carbonílico da lugar a una estructura electrónica con mayor contribución de las formas polares (II), (III) y (IV), es claro que al aumentar la electronegatividad de R disminuya la intensidad absoluta de la banda carbonílica.

Para sustituyentes fuertemente electronegativos, $-\text{CHF}_2$ y $-\text{CF}_3$, parece que existe otro tipo de hiperconjugación, denominada hiperconjugación C-F (136, 137), especialmente importante en compuestos aromáticos:



llegando a estimarse (137) mucho más efectiva que la hiperconjugación C-H en un grupo metilo, debido a la magnitud de la diferencia de electronegatividad entre flúor y carbono comparada con la existente entre carbono e hidrógeno.

La existencia de este tipo de hiperconjugación en los sustituyentes fluorados, junto con su electronegatividad ayudaría a explicar el comportamiento observado en los fluoroacetatos de etilo. No obstante, como ya hemos dicho, la contribución de los efectos mesómeros de

los sustituyentes fluorados, es una cuestión aún por resolver (135-142).

C. INTENSIDADES RELATIVAS A DISTINTAS TEMPERATURAS

En las Tablas XXXIII a XXXVII y Figuras 20 a 24 se exponen los resultados obtenidos por IRBAND en la medida de intensidades relativas del doblete carbonílico. El cociente a_1^m/a_h^m , se obtiene a partir de la absorbancia en el máximo de cada una de las funciones de distribución ajustadas. Mientras que para evaluar B_1'/B_h' hay que integrar cada una de estas funciones entre $+\infty$ y $-\infty$.

Al analizar los resultados del programa, se observa que todas las componentes tratadas tienen un perfil de Cauchy ($P_C=100,0\%$). Por otro lado, la intensidad total del doblete, se mantiene prácticamente constante al variar la temperatura en el fluor y difluoracetato de etilo, mientras que en el cloro y dicloroacetato de etilo puede apreciarse que dicha intensidad total disminuye al aumentar la temperatura. Este último comportamiento está de acuerdo con los resultados de George, Hassid y Maddams (79), según los cuales la intensidad integrada de las bandas infrarrojas de compuestos carbonílicos, tiende a disminuir al aumentar la temperatura. No obstante, el intervalo de temperaturas que hemos usado es muy pequeño (0-70°C) para poder establecer conclusiones definitivas sobre la variación de la intensidad total con la temperatura.

En cuanto a la intensidad relativa del doblete, se aprecia que los valores del cociente a_1^m/a_h^m son inferiores

a los correspondientes del cociente B'_1/B'_h , excepto en el dicloroacetato de etilo, en el que son ligeramente superiores. En cualquier caso, es evidente que existe bastante diferencia entre estas dos formas de expresar la intensidad relativa del doblete.

Un resultado importante es que tanto a_1^m/a_h^m como B'_1/B'_h aumentan con la temperatura en los ésteres R-COOEt (R= CH₂F, CHF₂ y CH₂Cl), sin embargo en el dicloroacetato de etilo (R= CHCl₂), al aumentar la temperatura, a_1^m/a_h^m aumenta y B'_1/B'_h disminuye. Nuevamente se pone de manifiesto la diferencia existente entre ambas expresiones de la intensidad relativa.

Para los ésteres R-COOEt (R= CH₂F, CHF₂ y CH₂Cl) esta dependencia de la intensidad relativa con la temperatura, se traduce en que la pendiente de la recta de regresión de la intensidad relativa frente a $1/T$ es negativa, como muestran las Figuras 20 a 23. Es decir, la variación de la entalpía, ΔH , en el equilibrio {III-1} es positiva. Así pues, en disolución en tetracloruro de carbono, son más estables las conformaciones correspondientes a la componente de mayor frecuencia del doblete que las que corresponden a la de menor frecuencia. Al aumentar la temperatura el equilibrio {III-1} se desplaza hacia la derecha observándose que aumenta la intensidad de la componente de menor frecuencia. Para el dicloroacetato de etilo, cuando se usa el cociente B'_1/B'_h , se obtiene una pendiente positiva, como muestra la Figura 24, siguiendo el mismo tipo de razonamiento se llega a conclusiones opuestas a las establecidas para los demás ésteres.

En la Tabla XXXVIII pueden compararse los valores de ΔH obtenidos por Brown (89) con los resultantes del presente trabajo. Se observa, que en general, los valores proporcionados por Brown se aproximan más a los que hemos obtenido nosotros utilizando el cociente a_1^m/a_h^m . Cuando se usa el cociente B_1'/B_h' para definir la intensidad relativa, se obtienen unos valores de ΔH bastante diferentes de los anteriores que, sin embargo, nos parecen más fiables, ya que es más riguroso expresar la intensidad relativa como cociente de absorbancias integradas (B_1'/B_h') que de absorbancias puntuales (a_1^m/a_h^m). Por otro lado Brown determina a_1^m y a_h^m mediante un método gráfico, en el que estos parámetros se estiman teniendo en cuenta el grado de solapamiento de las componentes. Nosotros utilizamos un método mucho más objetivo, en el que estos parámetros son el resultado de un proceso de ajuste por mínimos cuadrados.

A partir de la ecuación {III-14} se puede evaluar la variación de energía libre, ΔG_{obs} . Para ello, es preciso calcular el cociente n_1/n_h , a partir de datos espectrales. Como no conocemos la intensidad absoluta de la banda carbonílica, cuando todas las moléculas del éster están en las conformaciones asignables a la componente de menor frecuencia (l.f.) del doblete, y cuando están en las correspondientes a la de mayor frecuencia (h.f.), es imposible evaluar correctamente dicho cociente. No obstante, se puede hacer una estimación del mismo siguiendo la hipótesis de Brown (89), según la cual, la intensidad absoluta correspondiente a las conformaciones h.f. en un grupo asimétrico CH_2X o CHX_2 es la misma que para el grupo CX_3 ,

mientras que para las conformaciones l.f. es la misma que para el acetato de etilo. Así pues las fracciones molares n_l y n_h se determinan mediante las expresiones:

$$n_l = \frac{A'_l}{A_{CH_3}} \quad , \quad n_h = \frac{A'_h}{A_{CX_3}} \quad \{V-7\}$$

donde A_{CH_3} y A_{CX_3} son las intensidades absolutas del acetato y trihaloacetato de etilo correspondiente ($X=CF_3$ y CCl_3). Brown calcula las intensidades parciales de cada componente, A'_l y A'_h , haciendo un reparto proporcional de la intensidad absoluta de la banda total en función de las absorbancias en el máximo de cada componente:

$$A'_l = \frac{a_l^m}{a_l^m + a_h^m} A \quad , \quad A'_h = \frac{a_h^m}{a_l^m + a_h^m} A \quad , \quad \{V-8\}$$

En este cálculo se supone que el cociente de absorbancias integradas de las componentes es igual al cociente entre sus absorbancias en el máximo. Los valores de a_l^m/a_h^m y B'_l/B'_h de las Tablas XXXIII, XXXIV, XXXV y XXXVI indican que esta suposición no es cierta y, como hemos visto anteriormente, existe bastante diferencia entre ambas formas de expresar la intensidad relativa. Por otro lado, recordemos que las absorbancias a_l^m y a_h^m usadas por Brown son el resultado de un método gráfico que adolece de cierta imprecisión.

Los valores de A'_l y A'_h que nosotros hemos utilizado, son las intensidades absolutas de cada componente, calculadas por IRBAND regresionando sus intensidades aparentes frente a la absorbancia en su máximo, consideradas como bandas aisladas. Puesto que la función ajustada por

el programa es una suma de funciones del tipo {II-22}, la integral total es igual a la suma de las integrales de las funciones componentes, es decir, según {II-19a}:

$$B = B_l + B_h \quad \{V-9\}$$

Al tomar límites para calcular la intensidad absoluta:

$$\lim_{\log(\tau_0/T) \rightarrow 0} B = \lim_{\log(\tau_0/T) \rightarrow 0} B_l + \lim_{\log(\tau_0/T) \rightarrow 0} B_h \quad \{V-10\}$$

Es decir, también se verifica:

$$A = A'_l + A'_h \quad \{V-11\}$$

como puede comprobarse en las Tablas I-d, V, VII, IX, XI, XIII, XV y XVII, en las que figuran las intensidades A , A'_l y A'_h obtenidas por IRBAND.

Aunque estos valores de A'_l y A'_h son más precisos que los de Brown, no hay que olvidar que las expresiones {V-7} son simplemente una aproximación, y que por lo tanto los valores de la variación de energía libre, ΔG_{obs} , obtenidos solo servirán cualitativamente para hacer una asignación de las posibles conformaciones a cada una de las componentes del doblete.

En la Tabla XLII, se dan los valores de n_l y n_h calculados según las expresiones {V-7}, utilizando las intensidades A'_l , A'_h , A_{CF_3} y A_{CCl_3} obtenidas por IRBAND. Para la intensidad A_{CH_3} se ha tomado el valor medido por Thompson (144), $A_{CH_3} = 3,54 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$. Como puede verse la suma de las fracciones molares así calculadas, $n_l + n_h$ es aproximadamente la unidad.

TABLA XLII

Grupo funcional	n_l	n_h	n_l+n_h	n_l/n_h
CH_2F	0,455	0,523	0,978	0,870
CH_2Cl	0,633	0,443	1,076	1,429
CHF_2	0,503	0,642	1,145	0,784
CHCl_2	0,497	0,511	1,008	0,973

TABLA XLIII

Variación de la energía libre, ΔG , en el equilibrio
h.f. l.f.

Grupo funcional	$\Delta G_{\text{calc}}(303 \text{ K}) \text{ (cal/mol)}$			$\Delta G_{\text{obs}}(303 \text{ K})$ (cal/mol)
	$\sigma_l=2\sigma_h$	$\sigma_l=\sigma_h$	$2\sigma_l=\sigma_h$	
CH_2F	$0 \leftrightarrow 320$	$420 \leftrightarrow 740$	$834 \leftrightarrow 1160$	85
CH_2Cl	$-350 \leftrightarrow -10$	$70 \leftrightarrow 410$	$490 \leftrightarrow 830$	-215
CHF_2	$640 \leftrightarrow 1040$	$1060 \leftrightarrow 1460$	$1480 \leftrightarrow 1880$	150
CHCl_2	$-920 \leftrightarrow -720$	$-500 \leftrightarrow -300$	$-80 \leftrightarrow 120$	20

A partir de estos valores de n_l/n_h se ha calculado ΔG_{obs} según la expresión {III-14}. A su vez, ΔG_{calc} se ha calculado según {III-13}, teniendo en cuenta que $\Delta E_0 \approx \Delta H$. Hay que tener ciertas consideraciones sobre el término $-RT \ln (I_l/I_h)^{1/2}$ de {III-13}. Como los ésteres no están en fase gaseosa, sino en disolución, el cociente de las funciones de partición rotacional no tiene porqué ser el mismo. Parece que el disolvente hace que dicho co-

ciente se aproxime a la unidad (89), con lo que el término $-RT \ln(I_l/I_h)^{1/2}$ tendería a valer cero. Por esto, para cada par de valores σ (σ_l y σ_h) se ha calculado ΔG_{calc} en ambos casos límites, es decir, incluyendo el valor de dicho término correspondiente a la fase gaseosa, o bien omitiéndolo por considerarlo igual a cero. Además, los valores de ΔG_{calc} se ven afectados del error estándar obtenido en la determinación de ΔH , lo que aumenta el intervalo de posibles valores de ΔG_{calc} en cada caso.

En la Tabla XLIII se dan los valores de ΔG_{calc} y ΔG_{obs} así calculados, no hemos incluido en dicha tabla una estimación de errores de los valores de ΔG_{obs} , puesto que no sabemos el grado de aproximación de las expresiones {V-7}.

Los valores de ΔG_{obs} para el fluoroacetato y cloroacetato de etilo concuerdan mejor con los de ΔG_{calc} para $\sigma_l = 2\sigma_h$. Para estos ésteres cabe pensar en seis posibles conformaciones: (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI) de la Figura 29. Teniendo en cuenta estas conformaciones y que $\sigma_l = 2\sigma_h$, obtenemos $\sigma_h = 2$ y $\sigma_l = 4$. Como el efecto inductivo no depende de la orientación mutua de los enlaces C=O y C-X, el desdoblamiento se atribuye (145, 146) a una interacción dipolo-dipolo intramolecular (enlaces C=O y C-X) transmitida a través del espacio y no a través del enlace químico como el efecto inductivo, a este tipo de interacción se le suele denominar efecto de campo, "field effect" (75). Considerando la orientación de los enlaces C=O y C-X en las conformaciones (I) a (VI), la interacción dipolo-dipolo debe ser más intensa en la conformación (I)

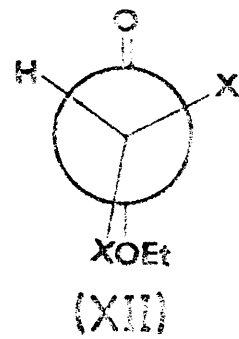
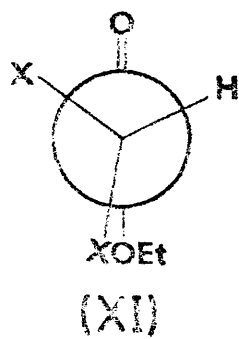
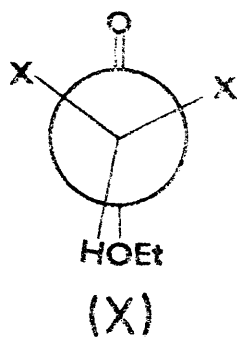
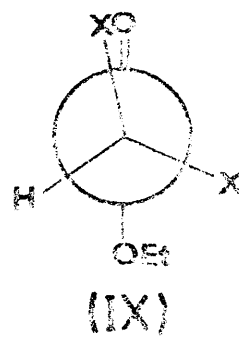
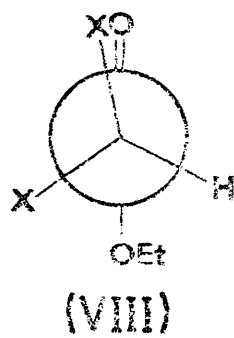
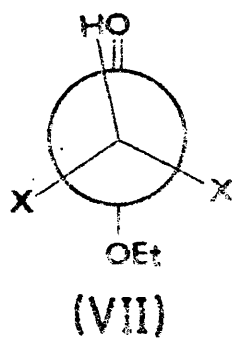
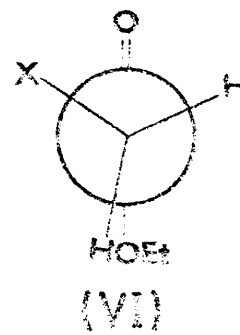
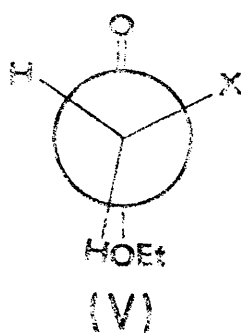
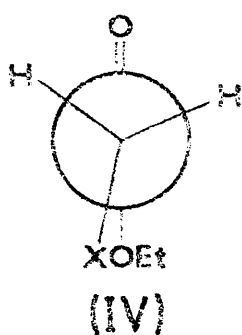
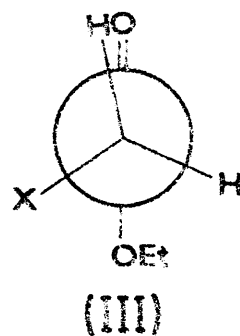
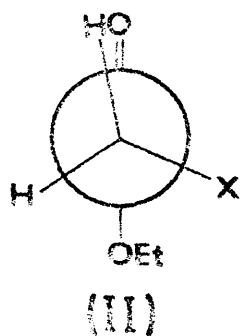
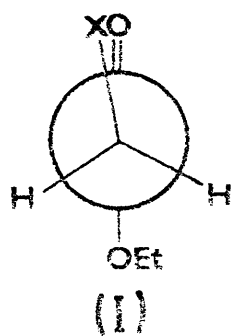


Fig. 29

que en las demás. Esta interacción producirá una disminución de la carga negativa del átomo de oxígeno, es decir, de la polaridad del enlace C=O, aumentando la constante de fuerza de este enlace. Por tanto, parece lógico asignar la conformación (I) a la componente de mayor frecuencia del doblete y las (II), (III) y (IV) a la de menor frecuencia. Brown ha obtenido el mismo resultado que nosotros para los monohaloacetatos de etilo, es decir, $\sigma_1=2\sigma_h$, si bien no considera las conformaciones (IV), (V) y (VI) por lo que obtiene $\sigma_h=1$ y $\sigma_1=2$, lo que conduce fácilmente a la asignación de la conformación (I) a la componente de mayor frecuencia y las (II) y (III) a la de menor frecuencia. Si se consideran las conformaciones (IV), (V) y (VI) la asignación ya no es tan fácil, en especial para las conformaciones (V) y (VI), si se tiene en cuenta que $\sigma_h=2$ y $\sigma_1=4$.

Los resultados obtenidos en cetonas α -halogenadas cíclicas y de cadena abierta (77, 145) indican que la componente de mayor frecuencia es debida a conformaciones ecuatoriales y de tipo (I), mientras que la de menor frecuencia se asigna a conformaciones axiales y de tipo (II) ó (III) (llamadas a veces "gauche"). Análogamente para estas α -halocetonas el conformero (I) es termodinámicamente el más estable.

Por todo ello, la asignación de las conformaciones (I), (II) y (III) en los monohaloacetatos de etilo parece clara, mientras que si se consideran las (IV), (V) y (VI) la asignación no es fácil y su investigación requiere un estudio más amplio que se sale fuera de los objetivos propuestos en el presente trabajo.

En cuanto al dicloroacetato de etilo, la mejor concordancia entre ΔG_{obs} y ΔG_{calc} se obtiene para $2\sigma_1 = \sigma_h$, relación distinta de la encontrada por Brown para los dihaloacetatos de etilo, $\sigma_1 = \sigma_h$. Considerando como posibles conformaciones para un dihaloacetato de etilo las (VII), (VIII), (IX), (X), (XI) y (XII) de la Figura 29, se tiene que $\sigma_h = 4$ y $\sigma_1 = 2$. Teniendo en cuenta el razonamiento empleado para los monohalocetatos, parece lógico asignar las conformaciones (VIII), (IX) y (X) a la banda de mayor frecuencia y la (VII) a la de menor frecuencia, siendo las (XI) y (XII) difíciles de asignar si se exige que $\sigma_h = 4$ y $\sigma_1 = 2$. Brown solo considera las conformaciones (VII) y (X), con lo que $\sigma_1 = \sigma_h = 1$, y la asignación no plantea problemas.

En el difluoracetato de etilo se aprecia una gran diferencia entre ΔG_{obs} y ΔG_{calc} en todos los casos, por lo que no hemos podido hacer una asignación de conformaciones a las componentes del doblete.

Hemos hecho un intento de asignar posibles conformaciones de los haloésteres a las componentes del doblete carbonílico. Como ya hemos dicho una investigación más profunda de estas asignaciones requiere un estudio que rebasa los objetivos propuestos en el presente trabajo. No obstante, como los valores de intensidades que hemos utilizado en las aproximaciones {V-7}, son más precisos que los usados por Brown, estimamos más correctos nuestros resultados.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Siguiendo una de las líneas de investigación desarrolladas en la Cátedra de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, se ha medido la intensidad absoluta de la banda de tensión C=O en la serie de ésteres halogenados $R-COOC\ H$ ($R=CH_2Cl$, $CHCl_2$, CCl_3 , CH_2F , CHF_2 , CF_3 y $CClF_2$), usando ciclohexano y tetracloruro de carbono como disolventes.

Inicialmente se describe el método de medida de intensidades absolutas utilizado en nuestro laboratorio, basado en la medida de intensidades integradas aparentes y su extrapolación lineal a absorbancia en el máximo nula. Hasta ahora se había usado un método gráfico de medida de intensidades integradas. En el presente trabajo, hemos desarrollado un programa de cálculo en lenguaje FORTRAN IV que realiza un ajuste por mínimos cuadrados de composiciones de funciones de distribución al perfil experimental del espectro. Para ello, hemos incorporado un reciente algoritmo de programación no-lineal.

Se han medido, mediante este programa y el método gráfico, los distintos parámetros característicos de la banda de tensión C=O: frecuencia del máximo de absorción, anchura media, coeficiente de extinción molar en el máximo de absorción e intensidad integrada. Comparando los resultados de ambos métodos.

Los valores obtenidos para la intensidad absoluta se relacionan con los diversos factores estructurales de los que depende la distribución electrónica del grupo C=O y su variación en las vibraciones de tensión. En primer

lugar, la elevada intensidad de dicha banda se explica por la existencia de orbitales π , que dan lugar a valores elevados de la derivada del momento eléctrico dipolar respecto a la distancia de enlace, de los que depende la intensidad de absorción en el espectro infrarrojo. Las variaciones de intensidad de unos ésteres a otros, dentro de la serie estudiada, se relacionan con los posibles efectos electrónicos de los radicales halogenados.

La banda de tensión $C=O$ se desdobra en halo y dihaloacetatos de etilo $R-COOEt$ ($R=CH_2F$, CH_2Cl , CHF_2 y $CHCl_2$). Se discuten las posibles causas de este desdoblamiento encontrando que la isomería rotacional es posiblemente la causa más probable del mismo.

La intensidad relativa entre las componentes del doblete carbonílico varía con la temperatura; este hecho se interpreta suponiendo un cierto equilibrio entre los posibles isómeros rotacionales.

Aprovechando la potencia de cálculo del programa, hemos podido evaluar con mayor precisión que la conseguida hasta ahora, la variación de entalpía, ΔH , en dicho equilibrio. Para ello, hemos medido la intensidad relativa entre las componentes del doblete a distintas temperaturas.

A partir de la expresión de la constante de equilibrio, según la termodinámica estadística, y de la estimación de dicha constante usando datos espectrales, hemos calculado la variación de energía libre, ΔG_{calc} y ΔG_{obs} , respectivamente, en el citado equilibrio. Comparando estas magnitudes, ha sido posible asignar ciertas conformaciones a cada una de las componentes del doblete carbonílico.

Del estudio realizado, pueden destacarse, como más importantes, las siguientes conclusiones:

1) La utilización del programa que hemos desarrollado, proporciona valores más precisos de los parámetros característicos de la banda, en especial cuando existen casos de solapamiento entre bandas, como sucede en la serie de ésteres investigada.

2) Las medidas de intensidades absolutas realizadas mediante el programa se aproximan bastante a las realizadas con el método gráfico, cuando sobre éstas se aplica la corrección de alas correspondiente. Esto es debido a que la mayoría de las bandas estudiadas presentan un perfil de Cauchy, según se deduce del análisis realizado por el programa, cumpliéndose por tanto la hipótesis de Ramsay (10), en la que se basa dicha corrección.

3) El programa elimina los problemas de corrección de alas en la medida de intensidades, ya que integra las bandas entre $+\infty$ y $-\infty$. Por otro lado, su uso representa un gran ahorro de tiempo frente al método gráfico.

4) Las relaciones establecidas entre la intensidad absoluta de la banda de tensión C=O, en la serie de ésteres halogenados R-COOEt (R= CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃, CH₂F, CHF₂, CF₃ y CClF₂) y las constantes σ^* de Taft para el radical R, así como con sus electronegatividades efectivas χ_{eff} , indican que para la serie de cloroacetatos (R= CH₂Cl, CHCl₂ y CCl₃) la intensidad absoluta disminuye al aumentar la electro-negatividad de R (efecto inductivo negativo). Mientras que

dencia, lo que se atribuye a una posible hiperconjugación C-F.

5) La medida de intensidades relativas entre las componentes del doblete carbonílico, usando absorbancias en el máximo de absorción de cada componente, conduce a resultados bastantes diferentes de los que se obtienen empleando absorbancias integradas.

6) El empleo del programa de cálculo desarrollado, ha hecho posible determinar con mayor precisión que Brown (89) la variación de entalpía, ΔH , en el equilibrio entre los distintos isómeros rotacionales.

7) Excepto para el dicloroacetato de etilo, se observa que, en disolución en tetracloruro de carbono, son más estables las conformaciones correspondientes a la componente de mayor frecuencia del doblete, que las que corresponden a la de menor frecuencia. Al aumentar la temperatura de equilibrio se desplaza, aumentando la intensidad de la componente de menor frecuencia y disminuyendo la de mayor frecuencia. En el dicloroacetato de etilo sucede todo lo contrario.

8) De la discusión de los resultados obtenidos en el cálculo de energías libres, se sugiere la asignación de la conformación (I), Figura 29, a la componente de mayor frecuencia del doblete en el fluoroacetato y cloroacetato de etilo; mientras que las (II), (III) y (IV) se asignan a la correspondiente componente de menor frecuencia. En el dicloroacetato de etilo, la conformación (VII) se asigna a la componente de menor frecuencia y las (VIII), (IX) y (X) a la de mayor frecuencia. Para el difluoroacetato de etilo no ha sido posible hacer este tipo de asignaciones, debido a la discordancia entre los valores de ΔG_{calc} y ΔG_{obs} .

APENDICE

(Listados del programa IRBAND)

CONDICIONES

ESPECTRO NUM. 1

ESPESOR DE LA CELULA = .61600000-01 CM.

CONCENTRACION DE LA DISOLUCION = .10762700-01 MOLES/LITRO

NUMERO DE ONDAS CM-1	TRANSMITANCIA O/O	ABSORBANCIA	TRANSMITANCIA SIN CORREGIR
.1690000+04	.9750000+02	.1099539-01	.9550000+02
.1694000+04	.9750000+02	.1099539-01	.9550000+02
.1698000+04	.9750000+02	.1099539-01	.9550000+02
.1702000+04	.9700000+02	.1322527-01	.9500000+02
.1706000+04	.9680000+02	.1412465-01	.9480000+02
.1710000+04	.9600000+02	.1772873-01	.9400000+02
.1714000+04	.9550000+02	.1799664-01	.9350000+02
.1718000+04	.9380000+02	.2779715-01	.9180000+02
.1720000+04	.9320000+02	.3058410-01	.9120000+02
.1722000+04	.9250000+02	.3385527-01	.9050000+02
.1724000+04	.9100000+02	.4095361-01	.8900000+02
.1726000+04	.9000000+02	.4575750-01	.8800000+02
.1728000+04	.8700000+02	.5048074-01	.8500000+02
.1730000+04	.8360000+02	.7575600-01	.8130000+02
.1732000+04	.7930000+02	.1007268+00	.7730000+02
.1733000+04	.7600000+02	.1191264+00	.7400000+02
.1734000+04	.7400000+02	.1307693+00	.7200000+02
.1735000+04	.7150000+02	.1456740+00	.6950000+02
.1736000+04	.7060000+02	.1499667+00	.6880000+02
.1737000+04	.6900000+02	.1511509+00	.6700000+02
.1738000+04	.6650000+02	.1771784+00	.6450000+02
.1739000+04	.6500000+02	.1870865+00	.6300000+02
.1740000+04	.6280000+02	.2020404+00	.6050000+02
.1741000+04	.6200000+02	.2076083+00	.6000000+02
.1742000+04	.6140000+02	.2118315+00	.5940000+02
.1743000+04	.6200000+02	.2076093+00	.5000000+02
.1744000+04	.6220000+02	.2052095+00	.6020000+02
.1745000+04	.6320000+02	.1992529+00	.6120000+02
.1746000+04	.6410000+02	.1931620+00	.6210000+02
.1747000+04	.6600000+02	.1904561+00	.6400000+02
.1748000+04	.6770000+02	.1594113+00	.6570000+02
.1749000+04	.6950000+02	.1580152+00	.6750000+02
.1750000+04	.7050000+02	.1518109+00	.6850000+02
.1751000+04	.7150000+02	.1456740+00	.6950000+02
.1752000+04	.7280000+02	.1378685+00	.7080000+02
.1753000+04	.7300000+02	.1366771+00	.7100000+02
.1754000+04	.7370000+02	.1325325+00	.7170000+02
.1755000+04	.7410000+02	.1301818+00	.7210000+02
.1756000+04	.7450000+02	.1278437+00	.7250000+02
.1757000+04	.7420000+02	.1295761+00	.7220000+02
.1758000+04	.7400000+02	.1307693+00	.7200000+02
.1759000+04	.7300000+02	.1366771+00	.7100000+02
.1760000+04	.7200000+02	.1426675+00	.7000000+02
.1761000+04	.7110000+02	.1431304+00	.6910000+02
.1762000+04	.6900000+02	.1611509+00	.6700000+02
.1763000+04	.6750000+02	.1706962+00	.6550000+02
.1764000+04	.6600000+02	.1904561+00	.6400000+02
.1765000+04	.6450000+02	.1904403+00	.6250000+02
.1766000+04	.6300000+02	.2006595+00	.6100000+02
.1767000+04	.6270000+02	.2027325+00	.6070000+02
.1768000+04	.6300000+02	.2096595+00	.6100000+02
.1769000+04	.6380000+02	.1951793+00	.6180000+02
.1770000+04	.6530000+02	.1950369+00	.6330000+02
.1771000+04	.6670000+02	.1630433+00	.6670000+02
.1772000+04	.7380000+02	.1319435+00	.7180000+02
.1773000+04	.7750000+02	.1106993+00	.7550000+02
.1774000+04	.7860000+02	.1045775+00	.7660000+02
.1776000+04	.8420000+02	.7468793-01	.8220000+02
.1778000+04	.8800000+02	.5551775-01	.8600000+02
.1780000+04	.9170000+02	.3763078-01	.8970000+02
.1782000+04	.9250000+02	.2385527-01	.9050000+02
.1784000+04	.9400000+02	.2687215-01	.9200000+02
.1788000+04	.9550000+02	.1999664-01	.9350000+02
.1792000+04	.9750000+02	.1099539-01	.9550000+02
.1796000+04	.9760000+02	.1055020-01	.9560000+02
.1800000+04	.9830000+02	.7446498-02	.9630000+02
.1804000+04	.9850000+02	.5563793-02	.9650000+02
.1808000+04	.9900000+02	.4364515-02	.9700000+02
.1812000+04	.9900000+02	.4364515-02	.9700000+02
.1816000+04	.9900000+02	.4364515-02	.9700000+02
.1820000+04	.9900000+02	.4364515-02	.9700000+02

SUMA DE LOS CUADRADOS DE LAS DESVIACIONES INICIALES = .21437613-02

VALOR ABSOLUTO DEL ERROR ABSOLUTO EN LA OPTIMIZACION = .10-03

RESULTADOS DEL AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS

XEXP = ABCISAS EN CM-1

YEXP = ORDENADAS EN ABSORBIANCIA LEIDAS EN EL ESPECTRO

YCAL = ORDENADAS EN ABSORBIANCIA AJUSTADAS A FUNCIONES EMPIRICAS PARA BANDAS IR.

DESV = YEXP-YCAL

XEXP	YEXP	YCAL	DESV	DESV**2
.16900000+04	.10995388-01	.26772906-02	.83180974-02	.69190744-04
.16940000+04	.10995388-01	.36912673-02	.73041208-02	.53350161-04
.16980000+04	.10995388-01	.50826942-02	.59126938-02	.34959948-04
.17020000+04	.13226267-01	.70028938-02	.62253736-02	.38755276-04
.17060000+04	.14124562-01	.96766335-02	.44480262-02	.19784954-04
.17100000+04	.17729776-01	.13447333-01	.42814424-02	.18330749-04
.17140000+04	.15996643-01	.18855739-01	.11409044-02	.13016628-05
.17180000+04	.27797163-01	.26778794-01	.10183686-02	.10370747-05
.17220000+04	.30584097-01	.32105846-01	-.15217490-02	.23157199-05
.17260000+04	.33552269-01	.38671154-01	-.48125846-02	.23163858-04
.17300000+04	.40758513-01	.46809328-01	-.58507151-02	.34230867-04
.17340000+04	.45757502-01	.56941594-01	-.11184092-01	.12508391-03
.17380000+04	.60480744-01	.69575634-01	-.90948874-02	.82716977-04
.17420000+04	.76756901-01	.85267025-01	-.85110245-02	.72437538-04
.17460000+04	.10072681+00	.10448865+00	-.37618345-02	.14151398-04
.17500000+04	.11918640+00	.11547648+00	.37099216-02	.13763518-04
.17540000+04	.13076830+00	.12731539+00	.34529101-02	.11922588-04
.17580000+04	.14569396+00	.13985401+00	.52399513-02	.34105031-04
.17620000+04	.14996675+00	.15282658+00	-.28598346-02	.81786537-05
.17660000+04	.16115090+00	.16582924+00	-.46783406-02	.21886871-04
.17700000+04	.17717835+00	.17831163+00	-.11332743-02	.12843136-05
.17740000+04	.18708664+00	.18959784+00	-.25111958-02	.63061045-05
.17780000+04	.20204037+00	.19894877+00	.30916072-02	.95520352-05
.17820000+04	.20760831+00	.20566696+00	.19413512-02	.37688446-05
.17860000+04	.21163163+00	.20922579+00	.26059367-02	.67903953-05
.17900000+04	.20760831+00	.20936535+00	-.17770343-02	.31573507-05
.17940000+04	.20620963+00	.20625254+00	-.42911619-04	.18414070-08
.17980000+04	.19928294+00	.20026090+00	-.97795390-03	.95639382-06
.18020000+04	.19314197+00	.19207885+00	.10631215-02	.11302273-05
.18060000+04	.18045607+00	.18246264+00	-.20267721-02	.41078052-05
.18100000+04	.16941133+00	.17223820+00	-.28268732-02	.79912121-05
.18140000+04	.15801519+00	.16201624+00	-.40010531-02	.16008425-04
.18180000+04	.15181088+00	.15235565+00	-.54476969-03	.29677401-06
.18220000+04	.14569396+00	.14366017+00	.20337924-02	.41363116-05
.18260000+04	.13786861+00	.13621863+00	.16499870-02	.27224569-05
.18300000+04	.13667715+00	.13023465+00	.64424910-02	.41505690-04
.18340000+04	.13253251+00	.12585696+00	.66755507-02	.44562977-04
.18380000+04	.13018179+00	.12320538+00	.69764089-02	.48670281-04
.18420000+04	.12784374+00	.12239020+00	.54535344-02	.29741038-04
.18460000+04	.12959511+00	.12352262+00	.60732942-02	.36884902-04
.18500000+04	.13076830+00	.12671537+00	.40529296-02	.16426238-04
.18540000+04	.13667715+00	.13206462+00	.46125241-02	.21273378-04
.18580000+04	.14266750+00	.13961262+00	.30548796-02	.93322893-05
.18620000+04	.14613042+00	.14927438+00	-.11439584-02	.13086409-05
.18660000+04	.16115090+00	.16072553+00	.42537414-03	.18094315-06
.18700000+04	.17069623+00	.17325906+00	-.25628339-02	.65681178-05
.18740000+04	.18045607+00	.18565956+00	-.52034874-02	.27076261-04
.18780000+04	.19044030+00	.19620272+00	-.57624262-02	.33205555-04
.18820000+04	.20065945+00	.20291600+00	-.22565499-02	.50920174-05
.18860000+04	.20273247+00	.20413565+00	-.14031772-02	.19689061-05
.18900000+04	.20065945+00	.19914231+00	.15171468-02	.23017345-05
.18940000+04	.19517931+00	.18846965+00	.67096595-02	.45019530-04
.18980000+04	.18505682+00	.17365290+00	.11433912-01	.13073435-03
.19020000+04	.16304326+00	.15660812+00	.64351428-02	.41411063-04
.19060000+04	.13194364+00	.13904952+00	-.71058739-02	.50493444-04
.19100000+04	.11069831+00	.12219320+00	-.11494892-01	.13213253-03
.19140000+04	.10457745+00	.10673436+00	-.21569049-02	.46522387-05
.19180000+04	.74667928-01	.80919185-01	-.62312568-02	.38828561-04
.19220000+04	.55517346-01	.61507042-01	-.59296964-02	.35876462-04
.19260000+04	.37630677-01	.47144741-01	-.95140641-02	.90517415-04
.19300000+04	.33858269-01	.36485460-01	-.26271907-02	.69021308-05
.19340000+04	.26872156-01	.28490116-01	-.16179578-02	.26177875-05
.19380000+04	.19996643-01	.17746897-01	.22497461-02	.50613576-05
.19420000+04	.10995388-01	.11270013-01	-.27462502-03	.75418944-07
.19460000+04	.10550201-01	.72322930-02	.33179079-02	.11008513-04
.19500000+04	.74464977-02	.46617006-02	.27847970-02	.77550945-05
.19540000+04	.65637827-02	.30064147-02	.35573681-02	.12654868-04
.19580000+04	.43648183-02	.19356055-02	.24262129-02	.59010753-05
.19620000+04	.43648183-02	.12427803-02	.31220360-02	.97471215-05
.19660000+04	.43648183-02	.79560766-03	.35692107-02	.12739265-04
.19700000+04	.43648183-02	.50803629-03	.36567820-02	.14674766-04

SUMA DE LOS CUADRADOS DE LAS DESVIACIONES = .17339882-02

ERROR STANDARD DE UNA MEDIDA EN ORDENADAS = .52462959-02

OPTIMIZACION

NUMERO DE ITERACIONES REALIZADAS = 261

INDICE DE ERROR = 0

VECTOR GRADIENTE RESULTANTE DE LA MINIMIZACION

G(1) = -.73311232-05
G(2) = .43501131-03
G(3) = .75215410-04
G(4) = .70043259-03
G(5) = .25747597-03
G(6) = -.73626344-03
G(7) = .90744195-04
G(8) = -.26917594-04

X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)	X(6)	X(7)	X(8)
------	------	------	------	------	------	------	------

PARAMETROS INICIALES

.1760000+00	.1767300+04	.1405500+00	.1000000-04	.1950000+00	.1742000+04	.9000000-01	.1000000-01
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

PARAMETROS AJUSTADOS

.1768693+00	.1767056+04	.1314375+00	.3214427-01	.2014431+00	.1742245+04	.7183019-01	.2044365-01
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

RESULTADOS DEFINITIVOS

BANDA I

COMPONENTE DE CAUCHY

ANCHURA MEDIA INICIAL	.14285714+02
ANCHURA MEDIA AJUSTADA	.15216349+02

COMPONENTE DE GAUSS

ANCHURA MEDIA INICIAL	.16651092+06
ANCHURA MEDIA AJUSTADA	.51797899+02

BANDA II

COMPONENTE DE CAUCHY

ANCHURA MEDIA INICIAL	.22222222+02
ANCHURA MEDIA AJUSTADA	.21779329+02

COMPONENTE DE GAUSS

ANCHURA MEDIA INICIAL	.16651092+03
ANCHURA MEDIA AJUSTADA	.51369121+02

BANDA I, PORCENTAJE CAUCHY-GAUSS = 80.35

BANDA II, PORCENTAJE CAUCHY-GAUSS = 81.78

AJUSTE DE LA ANCHURA MEDIA DE LA BANDA 1

ESTIMACION INICIAL DE LA ANCHURA MEDIA EN CM-1 = .90000000+01
ANCHURA MEDIA AJUSTADA EN CM-1 = .14395691+02
VALOR ABSOLUTO DEL ERROR ABSOLUTO EN EL AJUSTE DE LA ANCHURA MEDIA = .100-02
INDICE DE ERROR EN EL AJUSTE = 0

AJUSTE DE LA ANCHURA MEDIA DE LA BANDA 2

ESTIMACION INICIAL DE LA ANCHURA MEDIA EN CM-1 = .90000000+01
ANCHURA MEDIA AJUSTADA EN CM-1 = .20943665+02
VALOR ABSOLUTO DEL ERROR ABSOLUTO EN EL AJUSTE DE LA ANCHURA MEDIA = .100-02
INDICE DE ERROR EN EL AJUSTE = 0

AREA DE LA BANDA 1 = .36618666+01

AREA DE LA BANDA 2 = .59652714+01

AREA TOTAL DE LA BANDA = .96271379+01

INTEGRAL DE LA BANDA 1 EN ABSORBANCIA = .36618666+01

INTENSIDAD INTEGRADA APARENTE = .12717925+05

INTEGRAL DE LA BANDA 2 EN ABSORBANCIA = .59652714+01

INTENSIDAD INTEGRADA APARENTE = .20717814+05

INTEGRAL DE LA BANDA TOTAL EN ABSORBANCIA = .96271379+01

INTENSIDAD INTEGRADA APARENTE = .33435739+05

RESUMEN DEL METODO

I	L	C	L+C	VMAX1	VMAX2	LOGM1
1	.616000-01	.107627-01	.662827-02	.17673557+04	.17422286+04	.17866933+00
2	.408000-01	.196324-01	.601502-02	.17671935+04	.17422450+04	.21363965+00
3	.502000-01	.196324-01	.695546-03	.17699007+04	.17422507+04	.25101681+00
4	.408000-01	.335530-01	.136926-02	.17699013+04	.17422203+04	.35292433+00
5	.504000-01	.335530-01	.165436-02	.17673031+04	.17422501+04	.42388497+00
6	.616000-01	.735530-01	.606686-02	.17671927+04	.17422502+04	.47730261+00
7	.616000-01	.429531-01	.264591-02	.17671706+04	.17422560+04	.55474621+00

I	LOG*2	EAM1	EAM2	AM1	AM2	BP1
1	.20164307+00	.26979503+03	.30384350+03	.14375591+02	.20943565+02	.36618566+01
2	.23734880+00	.26671557+03	.29231239+03	.14278442+02	.21175284+02	.43333543+01
3	.27569918+00	.25469910+03	.28975609+03	.14653329+02	.21367151+02	.57966239+01
4	.39296991+00	.25771200+03	.28595530+03	.14658152+02	.20896658+02	.73533070+01
5	.46455789+00	.25148117+03	.27380697+03	.14422546+02	.20580341+02	.96320607+01
6	.54020617+00	.23093073+03	.26136646+03	.14417939+02	.22442076+02	.97852633+01
7	.60462624+00	.20966171+03	.22913136+03	.15441071+02	.21655681+02	.13457133+02

I	BP2	RP	B1	B2	B
1	.56652714+01	.96271379+01	.12717925+05	.20717214+05	.33435739+05
2	.71849295+01	.11520284+02	.12464544+05	.20654222+05	.33116566+05
3	.54055821+01	.14202206+02	.12542563+05	.19438412+05	.33181375+05
4	.11657202+02	.19012529+02	.12371574+05	.19507371+05	.31978905+05
5	.11352458+02	.23189594+02	.11126383+05	.19571073+05	.31697456+05
6	.17353895+02	.27179159+02	.15401246+05	.19333060+05	.30234306+05
7	.18933216+02	.32390352+02	.11716976+05	.15476456+05	.28117472+05

I = BANDA CONSIDERADA
 L = ESPESOR DE LA CELULA EN CM.
 C = CONCENTRACION DE LA DISOLUCION EN MOLES/LITRO
 VMAX = FRECUENCIA DEL MAXIMO DE ABSORCION EN CM-1
 LOG* = ABSORBANCIA EN EL MAXIMO DE ABSORCION
 EAM = COEFICIENTE DE EXTINCION MOLAR EN EL MAXIMO DE ABSORCION
 AM = ANCHURA MEDIA EN CM-1
 EP = INTEGRAL DE LA BANDA EN ABSORBANCIA
 B = INTENSIDAD INTEGRADA DE LA BANDA

REGRESION LINEAL DE LA INTENSIDAD INTEGRADA APARENTE TOTAL FRENTE A LA ABSORCIENCIA EN EL MAXIMO DE ABSORCION 1

CONTROL CON EL QUE SE REALIZA EL AJUSTE = 1

ABSCISAS	ORDENADAS
1.789533-01	3.3435739+04
2.1343964-01	3.3115556+04
2.5111591-01	3.3131375+04
3.5222433-01	3.3137403+04
4.2355497-01	3.1427450+04
4.7730261-01	3.0234308+04
5.5474621-01	2.5137472+04

RESUMEN DE LA REGRESION LINEAL

X(I)	Y(I)	X**2	Y**2	XY	YCALC	DX	DX**2
1.789533-01	3.3435739+04	3.1994239-02	1.1179487+09	5.9806284+03	3.3370011+04	-4.3437153+02	1.8911329+05
2.1343964-01	3.3115556+04	4.5564714-02	1.0967070+09	7.0750128+03	3.3428340+04	-3.1177344+02	9.7202673+04
2.5111591-01	3.3131375+04	6.3059441-02	1.1010038+09	8.3292630+03	3.2952291+04	2.2846387+02	5.2195733+04
3.5222433-01	3.1427450+04	1.2444551-01	1.0226504+09	1.1822935+04	3.1557643+04	3.6093215+02	1.30301671+05
4.2355497-01	3.1697456+04	1.7942423-01	1.0067297+09	1.3426566+04	3.0757583+04	9.3957227+02	8.8279604+05
4.7730261-01	3.0234308+04	2.2781775-01	9.1411323+08	1.4430912+04	3.0074507+04	1.5957824+02	2.5503528+04
5.5474621-01	2.5137472+04	3.0774335-01	7.9453357+08	1.5035693+04	2.9069562+04	-9.0207007+02	8.1373041+05
2.4519239+00	2.2133181+03	9.46011595-01	7.0515850+09				2.1635593+06

COEFICIENTE DE CORRELACION LINEAL = -.94902309

CUADRADO DEL COEFICIENTE DE CORRELACION LINEAL = .90064482

ERROR STANDARD DE UNA MEDIDA DE Y = .55731+03

ERROR STANDARD DEL TERMINO INDEPENDIENTE = .70693+03

ERROR STANDARD DE LA PENDIENTE = .15893+04

$$Y = .36146+05 \cdot X - .12720+05$$

INTENSIDAD ABSOLUTA DE LA BANDA TOTAL= .35146+05 MOL(-1).LITRO.CM(-2)

BIBLIOGRAFIA

- 1 E.B. WILSON, Jr. y A.J. WELLS; J. Chem. Phys., 14
578(1946)
- 2 J. MORCILLO y H. HERRANZ: Anales Real Soc. Españ.
Fís. Quím., 52A, 207(1956)
- 3 D.M. DENNISON: Phys. Rev., 31, 503(1928)
- 4 J.R. NIELSEN, V. THORNTON y E.B. DALE: Rev. Mod.
Phys., 16, 307(1956)
- 5 C.R. DE PRIMA y S.S. PENNER: J. Chem. Phys., 23,
757(1955)
- 6 J. MORCILLO, J.F. BIARGE y J. HERRANZ: Anales Real
Soc. Españ. Fís. Quím., 52A, 193(1956)
- 7 D.E. BOURGIN: Phys. Rev., 29, 794(1927)
- 8 P.N. SCHATZ y D.F. HORNIG: J. Chem. Phys., 21, 1546(1953)
- 9 J. MORCILLO, J.F. BIARGE y J. HERRANZ: Spectr. Mol.,
6, 8(1957)
- 10 D.A. RAMSAY: J. Am. Chem. Soc., 74, 72(1952)
- 11 R.A. RUSSEL y H.W. THOMPSON: Spectrochim. Acta, 9(1957)
- 12 J. HERRANZ, M.J. DE LA CRUZ y J. MORCILLO, Revue Univ.
Mim. Mét. et Méc., 25, 466(1959)
- 13 J. MORCILLO, J. HERRANZ y M.J. DE LA CRUZ: Spectrochim.
Acta, 15, 497(1959)
- 14 J. MORCILLO, J. HERRANZ, E. GALLEG0 y M.J. DE LA CRUZ:
Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím., 63B, 617(1967)
- 15 R.P. YOUNG y R.N. JONES: Chem. Rev., 71, 219(1971)
- 16 J. MORCILLO, E. GALLEG0 y M.J. DE LA CRUZ: Anales Real
Soc. Españ. Fís. Quím., 63B, 639(1967)
- 17 J.A. IBERS y J.D. SWALEN: Phys. Rev., 127, 1914(1962)
- 18 D.W. MARQUARDT, R.G. BENNETT y E.J. BURRELL: J. Mol.
Spectry., 7, 269(1961)
- 19 T.S. JOHNSTON y H.G. HECHT: J. Mol Spectry., 17, 98(1965)
- 20 U.D. KELLER, T.R. LUSEBRINK y C.H. SEDERHOLM: J. Chem.
Phys., 44, 782(1966)
- 21 D.G. LUENBERGER y U.E. DENNIS: Anal. Chem., 38, 715(1966)
- 22 J.P. CARVER, E. SCHECHTER y E.R. BLOUT: J. Am. Chem.
Soc., 88, 2550(1966)
- 23 P.D. KLEIN y B.A. KUNZE-FALKNER: Anal. Chem., 37, 1245(1965)
- 24 H. STONE: J. Opt. Soc. Amer., 52, 998(1962)
- 25 D. PAPOUŠEK y J. PLÍVA: Collection Czech. Chem. Commun.,
30, 3007(1965)

- 26 J. PITHA y R.N. JONES: Can. Spectry., 11, 14 (1966)
- 27 J.T. BELL y R.E. BIGGERS: J. Mol. Spectry., 18, 247 (1965)
- 28 R.E. BIGGERS, J.T. BELL, E.C. LONG y O.W. RUSS:
Mathematical resolution of complex overlapping spectra
and spectral fine structure with non-linear least-
squares computer techniques. ORNL-3834.
- 29 J. MEIRON: J. Opt. Soc. Am., 55, 1105 (1965)
- 30 R.N. JONES y R.P. YOUNG: NRC (Nat. Res. Counc., Can.)
Bull. n° 13 (1969)
- 31 B.A. GUKJAEV, F.F. LITVIN y E.P. VEDENEEV: Biol. Nauki,
14, 49 (1971)
- 32 G.L. ATKINS, Biochem. Biophys. Acta, 252, 405 (1971)
- 33 J.F. TRAUB: Iterative methods for the solution of equations.
Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1964)
- 34 H.A. SPANG III. SIAM Rev. 4, 343 (1962)
- 35 J.M. ORTEGA y W.C. RHEINBOLDT: Iterative solution of
non-linear equations in several variables. Academic
Press, New York (1970)
- 36 D.M. HIMMELBLAU: Applied Non-linear Programing. McGraw
Hill, New York (1972)
- 37 R.N. MADISON: J. Assoc. Computing Machinery, 13, 124 (1966)
- 38 M.J. BOX: Computer J., 9, 67 (1966)
- 39 K.S. SESHADRI y R.N. JONES: Spectrochim. Acta., 19,
1013 (1963)
- 40 S. ABRAMOWITZ y R.P. BAUMAN: J. Chem. Phys., 39, 2757 (1963)
- 41 W.C. WAGGENER, A.J. WEINBERG y R.W. STOUGHTON: J. Phys.
Chem., 71, 4320 (1967)
- 42 J. PITHA y R.N. JONES: Can. J. Chem., 45, 2347 (1967)
- 43 J.T. SHIMOZAWA y M.K. WILSON: Spectrochim. Acta, 22,
1591 (1966)
- 44 W.A.P. LUCK y W. DITTER: J. Mol. Struct., 1, 339 (1967-68)
- 45 W.A.P. LUCK y W. DITTER: Z. Naturforsch., 24B, 482 (1969)
- 46 W. VOIGT: Münch. Ber., 603 (1912)
- 47 J. PITHA y R.N. JONES: Can. J. Chem., 44, 3031 (1966)
- 48 J.J. FOX y A.E. MARTIN: Proc. Roy. Soc. (London), A167,
257 (1938)
- 49 G. PIRLOT: Bull. Soc. Chem. Belges, 59, 352 (1950)
- 50 A.R. PHILPOTTS, W. THAIN y P.G. SMITH: Anal. Chem., 23,
268 (1951)

- 51 J.B. WILLIS: Australian J. Sci. Res. Ser., A4, 172 (1951)
- 52 R.E. RICHARDS y W.R. BURTON: Trans. Faraday Soc.,
45, 874 (1949)
- 53 H.A. LORENTZ: Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 8, 591 (1906)
- 54 H.J. KOSTOKOWSKI y A.M. BASS: J. Opt. Soc. Am., 46,
1060 (1956)
- 55 A. CABANA y C. SANDORFY: Spectrochim. Acta, 16, 335 (1960)
- 56 R.N. JONES, K.S. SESHADRI, N.B.W. JONATHAN y J.W.
HOPKINS: Can. J. Chem., 41, 750 (1963)
- 57 R.N. JONES, K.S. SESHADRI y J.W. HOPKINS: Can. J. Chem.,
40, 334 (1962)
- 58 R. ODER y D.A.I. GORING: Spectrochim. Acta, 27A, 2149 (1971)
- 59 R. ODER y D.A.I. GORING: Spectrochim. Acta, 27A, 2285 (1971)
- 60 D.G. LUENBERGER: Introduction to linear and non-linear
Programming. Chap. 7 y 8, Addison-Wesley, Menlo Park
(Cal.) (1972)
- 61 G.S.G. BEVERIDGE y R.S. SCHECHTER: Optimization: Theory
and Practice. McGraw-Hill, New York (1970)
- 62 D.G. LUENBERGER: Optimization by vector space methods,
pág. 296, Wiley, New York (1970)
- 63 R. FLETCHER y C.M. REEVES: Comp. J., 7, 149 (1964)
- 64 M.J. BOX: Comp. J., 9, 67 (1966)
- 65 W.H. SWANN: FEBS Lett., 2, S39 (1969)
- 66 G.L. ATKINS: Biochim. Biophys. Acta, 252, 405 (1971)
- 67 F.B. HILDEBRANDT: Introduction to numerical analysis,
McGraw-Hill, New York (1956)
- 68 I.S. GRADSHTEYN y I.M. RYZHIK: Table of Integrals
series and products. Academic Press, 4^a ed., New York (1965)
- 69 UNIVAC 1100 series: Large Scale Systems STAT-PACK.
Programer Reference. UP-7502
- 70 IBM/360 Scientific Subroutine Package
- 71 W.C. DAVIDON: "Variable metric method for minimization.
A.E.C. Research and Development Report ANL-5990 (Rev.)
(1959)
- 72 R. FLETCHER y M.J.D. POWELL: Comp. J., 6, 163 (1963)
- 73 M.L. JOSIEN y R. CALAS: Compt. Rend., 240, 1641 (1955)
- 74 L.J. BELLAMY, L.C. THOMAS y R.L. WILLIAMS: J. Chem.
Soc., 3704 (1956)

- 75 L.J. BELLAMY y R.L. WILLIAMS: J. Chem. Soc., 4294 (1957)
- 76 L.J. BELLAMY y R.L. WILLIAMS: J. Chem. Soc., 3465 (1958)
- 77 R.N. JONES y E. SPINNER: Can. J. Chem., 36, 1020 (1958)
- 78 M.L. JOSIEN y C. CASTINEL: Bull. Soc. Chim. France, 801 (1958)
- 79 W.O. GEORGE, D.U. HASSID y W.F. MADDAMS: J. Chem. Soc., Perkin II, 400 (1972)
- 80 G.M. BARROW: J. Chem. Phys., 21, 2008 (1953)
- 81 B. NOLIN y R.N. JONES: Can. J. Chem., 34, 1392 (1956)
- 82 M.P. JORGE y J.R. BARCELO: Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím., 53B, 339 (1957)
- 83 M.P. JORGE y J.R. BARCELO: ibíd., 54B, 5 (1958)
- 84 J.R. BARCELO, M.P. JORGE y C. OTERO: J. Chem. Phys., 28, 1230 (1958)
- 85 C. OTERO, J.R. BARCELO y F.G. HERRERA: Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím., 55B, 205 (1959)
- 86 J. BELLANATO y J.R. BARCELO: Spectrochim. Acta, 16, 1333 (1960)
- 87 I. NAKAGAWA, I. ICHISHIMA, K. KURATANI, T. MIYAZAWA, T. SHIMANOUCHI y S. MIZUSHIMA: J. Chem. Phys., 20, 1720 (1952)
- 88 G. LUCAZEAU y A. NOVAK: J. Chem. Phys. Physicochim. Biol., 67, 1614 (1970)
- 89 T.L. BROWN: Spectrochim. Acta, 18, 1615 (1962)
- 90 T.L. BROWN: J. Amer. Chem. Soc., 80, 3513 (1958)
- 91 D.F. EWING: J. Chem. Soc. Perkin. Trans., 2, 701 (1972)
- 92 M. ŌKI y H. NAKANISHI: Bull. Chem. Soc. Japan, n° 11, 44, 3144 (1971)
- 93 M. ŌKI y H. NAKANISHI: ibíd., n° 11, 44, 3197 (1972)
- 94 M.L. JOSIEN y CALLAS: Compt. Rend., 240, 1641 (1955)
- 95 L.J. BELLAMY y R.L. WILLIAMS: J. Chem. Soc., 4292 (1957)
- 96 S.S. BUTCHER y E.B. WILSON: J. Chem. Phys., 40, 1671 (1964)
- 97 G. LUCAZEAU y A. NOVAK: J. Mol. Struct., 5, 89 (1970)
- 98 E.V. TITOV y V.M. BELOBROV: Spektrosk. Metody Primen. 132 (1973)
- 99 B.P. VAN EIJCK, G. van der PLAATS y P.H. van ROON: J. Mol. Struct., 11, 67 (1972)

- 101 C.V. BERNEY: *ibid.* 25A,793(1969)
- 102 C.V. BERNEY: *ibid.* 27A,663(1971)
- 103 K.R. LOOS y R.C. LORD: *ibid.* 21,119(1964)
- 104 J.K. WILMSHURST: *J. Mol. Spectry.*,1,201(1957)
- 105 G.A. CROWDER: *J. Fluor. Chem.*,219(1971)
- 106 G.A. CROWDER y D.A. JACKSON: *Spectrochim. Acta*,27A,
1873(1971)
- 107 A.J. BOWLES, W.O. GEORGE y D.B. CUNLIFFE-JONES: *Chem. Comm.*,103(1970)
- 108 A.J. BOWLES, W.O. GEORGE y D.B. CUNLIFFE-JONES: *J. Chem. Soc.(B)*,1070(1970)
- 109 W.O. GEORGE, D.V. HASID y W.F. MADDAMS: *J. Chem. Soc. Perkin II*,400(1972)
- 110 S. MIZUSHIMA: *Structure of Molecules*. Academic Press, N.Y.(1955)
- 111 H.J. BERNSTEIN: *J. Chem. Phys.*,17,258(1949)
- 112 J. POWLING y H.J. BERNSTEIN: *J. Am. Chem. Soc.*,
73,1815(1951)
- 113 J. HIRSCHFELDER: *J. Chem. Phys.*,8,431(1940)
- 114 M.J. DE LA CRUZ: *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1965)
- 115 O. EXNER: En "Advances in Linear Free Energy Relationships", Cap. 1, 2 y 3, Ed. N.B. Chapman y J. Shorter, Plenum Press, New York (1972)
- 116 C.N.R. RAO: *Chem. Ind. (London)*,891(1958)
- 117 C.N.R. RAO y J. RAMACHANDRAN: *Current Sci. (India)*,
28,110(1959)
- 118 P.J. KRUEGER y H.W. THOMPSON: *Proc. Roy. Soc.(A)*,
243,143(1957), 250,22(1959)
- 119 H.W. THOMPSON y G. STEEL: *Trans. Faraday Soc.*,52,1451(1956)
- 120 H.W. THOMPSON, R.W. NEEDHAM y D. JAMESON: *Spectrochim. Acta*,9,208(1957)
- 121 P.J. STONE y H.W. THOMPSON: *Spectrochim. Acta*,10,17(1958)
- 122 H.W. THOMPSON: *Spectrochim. Acta*,14,145(1959)
- 123 T.L. BROWN: *Chem. Rev.*,58,581(1958)
- 124 T.L. BROWN: *J. Phys. Chem.*,64,1798(1960)
- 125 T.L. BROWN: *J. Phys. Chem.*,61,820(1957)
- 126 J. MORCILLO, E. GALLEGO, R. MADROÑERO y A.R. TRABAZO: *Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím.*,60-B,199(1964)

- 127 E. GALLEG0, J.M. SANCHEZ y J. MORCILLO: Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím., 66-B, 433 (1970)
- 128 J. MORCILLO y E. GALLEG0: Colloquium Spectroscopicum Internationale XVI, Heidelberg, Vol. II, 194 (1971)
- 129 C.N.R. RAO: Chemical Applications of Infrared Spectroscopy. Academic Press, New York (1963)
- 130 C.N.R. RAO y R. VENKATARAGHAVAN: Can. J. Chem., 39, 1757 (1961)
- 131 R.W. TAFT: En "Steric effects in Organic Chemistry", Cap. 13; ed. N.S. Newman, Wiley, New York (1956)
- 132 J. BELLANATO y J.R. BARCELO: Spectrochim. Acta., 16, 1333 (1960)
- 133 R.E. KAGARISE: J. Am. Chem. Soc., 77, 1377 (1955)
- 134 W. GORDY: J. Chem. Phys., 14, 305 (1946)
- 135 S. FORSEN: Spectrochim. Acta, 18, 595 (1962)
- 136 W.A. SHEPPARD: J. Am. Chem. Soc., 84, 3072 (1962)
- 137 J.D. ROBERTS, R.L. WEBB y E.A. McELHILL: J. Am. Chem. Soc., 72, 408 (1950)
- 138 O. EXNER: Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 65 (1966)
- 139 O. EXNER: Tetrahedron Lett., 815 (1963)
- 140 Proceedings of the Conference on Applications of Correlation Equations in Organic Chemistry, pág. 67, Tartu (1962)
- 141 T.L. BROWN: J. Am. Chem. Soc., 81, 3229 (1959)
- 142 L. GUTJHAR: Spectrochim. Acta, 16, 1209 (1960)
- 143 E.J. HARTWELL, R.E. RICHARDS y H.W. THOMPSON: J. Chem. Soc., 1436 (1948)
- 144 H.W. THOMPSON y D.A. JAMESON: Spectrochim. Acta, 13, 236 (1958)
- 145 R.N. JONES, D.A. RAMSAY, F. HERLIG y K. DOBRINER: J. Am. Chem. Soc., 74, 2828 (1952)
- 146 D. HADZI: En "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", pág. 258; ed. M. Davies, Elsevier, Amsterdam (1963)